

В.С. БАГОЦКИЙ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРО- ХИМИИ

В.С. БАГОЦКИЙ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1988

ББК 541

Б 14

УДК 541.13

Рецензент: канд. хим. наук Э. В. Касаткин

Багоцкий В. С. Основы электрохимии. — М.: Химия, 1988. — 400 с.: ил.

ISBN 5-7245-0051-5

На современном уровне изложены теоретические основы электрохимии: основные понятия и определения на базе единообразной терминологии, с учетом рекомендаций ИЮПАК, электрохимия растворов и расплавов, электродные потенциалы, строение межфазных границ, термодинамика и кинетика электрохимических процессов, а также прикладные аспекты электрохимии — химические источники тока и электрохимические реакторы, коррозия и осаждение металлов, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические методы анализа.

Для электрохимиков-производственников и научных работников. Будет полезна студентам и преподавателям вузов и техникумов при изучении курсов теоретической электрохимии и основ технологии электрохимических производств.

**Б 1805000000—024
050(01)—88 24-88**

ББК 541

ISBN 5-7245-0051-5

С Издательство «Химия», 1988 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Список принятых сокращений	10
Введение	11
 Раздел I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	 13
 Глава 1. Электрический ток в гальванической цепи. Электроды . . .	 13
1.1. Свободные заряды в проводниках	13
1.2. Электрический ток в проводниках	14
1.2.1. Общие сведения о потоке вещества	15
1.2.2. Миграция свободных зарядов	16
1.3. Краткая характеристика основных видов проводников	17
1.3.1. Металлы и полупроводники	17
1.3.2. Водные растворы электролитов	19
1.3.3. Расплавы и твердые электролиты	21
1.4. Гальваническая цепь	22
1.5. Электроды и электродные реакции	24
1.5.1. Прохождение электрического тока через электрод	24
1.5.2. Классификация электродов и электродных реакций	26
1.5.3. Общий вид уравнений реакций	28
1.6. Законы Фарадея	29
1.7. Перенос вещества в электролите	30
1.8. Система знаков для тока и потоков	31
 Глава 2. Электродные потенциалы	 33
2.1. Электростатические поля и потенциалы	33
2.2. Межфазные потенциалы (гальвани-потенциалы)	35
2.2.1. Контакт двух металлов	35
2.2.2. Контакт металла с электролитом	37
2.2.3. Невозможность определения гальвани-потенциала	37
2.2.4. Токи обмена	38
2.2.5. Двойной электрический слой на межфазной границе	39
2.3. Напряжение разомкнутой цепи	39
2.3.1. Металлические цепи	39
2.3.2. Гальванические цепи	40
2.3.3. Два направления тока через гальваническую ячейку	41
2.4. Определение понятия «электродный потенциал»	42
2.5. Неравновесные электродные потенциалы	44
2.5.1. Неравновесные бестоковые потенциалы	44
2.5.2. Электродный потенциал при прохождении тока	45
2.5.3. Напряжение ячейки при прохождении тока	46
2.6. Межфазные потенциалы на границе проводник/диэлектрик (вакуум)	47
2.6.1. Поверхностный потенциал фазы	47
2.6.2. Работа выхода	48
2.6.3. Вольта-потенциал	49
 Глава 3. Термодинамика электрохимических систем	 50
3.1. Способы выражения состава	50
3.2. Условные и неопределяемые параметры	50
3.3. Термодинамические функции состояния в электрохимии	51
3.4. Термодинамическая активность	54
3.4.1. Определение понятия активности	54
3.4.2. Активность ионов в растворах электролитов	55

3.5.	Уравнение для э. д. с. гальванической цепи	
3.6.	Зависимость электродного потенциала от концентрации	
3.6.1.	Уравнение Нернста для идеальных систем	
3.6.2.	Уравнения для реальных систем	
3.6.3.	Электроды второго рода	
3.6.4.	Влияние комплексообразования	
3.6.5.	Уравнение Нернста при очень низких концентрациях	
3.7.	Термодинамические особенности электродных потенциалов	
3.7.1.	Таблица стандартных потенциалов	
3.7.2.	Ступенчатое протекание электродной реакции	
3.7.3.	Зависимость потенциала от рН; диаграммы Пурбэ	
3.7.4.	Электродные потенциалы в неводных электролитах	
3.7.5.	Температурный коэффициент электродных потенциалов	

Глава 4. Диффузионные процессы в электрохимии

4.1.	Основные закономерности диффузии ионов в растворах	
4.2.	Диффузия при прохождении тока через электролит	
4.3.	Миграционный и диффузионный перенос ионов	
4.3.1.	Система балансных уравнений	
4.3.2.	Напряженность поля в электролите	
4.3.3.	Первый предельный случай: избыток фонового электролита	
4.3.4.	Второй предельный случай: бинарный электролит	
4.3.5.	Общий случай	
4.3.6.	Диффузия в бинарном электролите в отсутствие тока	
4.4.	Конвективный перенос	
4.4.1.	Проточный электрод	
4.4.2.	Обтекаемый электрод	
4.4.3.	Вращающийся дисковый электрод	
4.4.4.	Вращающийся дисковый электрод с кольцом	
4.4.5.	Ячейки с естественной конвекцией электролита	

Глава 5. Фазовые границы между электролитами

5.1.	Виды межэлектролитных границ	
5.2.	Диффузионный потенциал	
5.2.1.	Общие уравнения и их решения	
5.2.2.	Уравнения для частных случаев	
5.2.3.	Значения диффузионных потенциалов для разных границ	
5.2.4.	Способы снижения диффузионного потенциала	
5.3.	Распределение ионов между разнородными электролитами	
5.4.	Распределение ионов в цепи с мембраной	
5.4.1.	Равновесные системы	
5.4.2.	Квазиравновесные системы	
5.5.	Гальванические цепи с переносом	

Глава 6. Поляризация электродов

6.1.	Основные понятия	
6.1.1.	Скорость электрохимической реакции	
6.1.2.	Поляризация электрода	
6.1.3.	Общий ток и парциальные токи реакции	
6.1.4.	Разные виды поляризации	
6.2.	Закономерности активационной поляризации	
6.2.1.	Поляризационные уравнения	
6.2.2.	Влияние концентраций реагирующих веществ	
6.2.3.	Общее кинетическое уравнение	
6.2.4.	Взаимосвязь параметров прямой и обратной реакции	
6.2.5.	Связь кинетических параметров в областях малых и больших поляризаций	
6.2.6.	Зависимость тока обмена от концентраций	

6.3. Диффузионная концентрационная поляризация	108
6.3.1. Раствор с избытком постороннего электролита	108
6.3.2. Бинарный раствор электролита	111
6.4. Наложение концентрационной и активационной поляризаций	112
Глава 7. Нестационарные процессы	116
7.1. Проявление нестационарного состояния	116
7.2. Нестационарная диффузия к электродам больших размеров	118
7.2.1. Гальваностатический режим	118
7.2.2. Потенциостатический режим	120
7.2.3. Наложение переменного тока	121
7.3. Нестационарная диффузия к электродам ограниченного размера	122
Глава 8. Электроды, используемые на практике	123
8.1. Нерасходуемые электроды	124
8.2. Реагирующие электроды	126
8.3. Электроды сравнения	127
Глава 9. Электрохимические методы исследования	131
9.1. Измерение напряжения и электродных потенциалов (потенциометрия)	133
9.2. Стационарные поляризационные измерения	134
9.2.1. Методические особенности	134
9.2.2. Гальваностатические и потенциостатические схемы	135
9.2.3. Расчет кинетических параметров	136
9.3. Нестационарные (импульсные) измерения	137
9.3.1. Потенциостатический метод (хроноамперометрия)	138
9.3.2. Потенциодинамический метод	139
9.3.3. Гальваностатический метод (хронопотенциометрия)	141
9.4. Переменноточковые измерения	144
9.4.1. Измерение импеданса электродов	144
9.4.2. Импеданс при необратимых реакциях	147
9.4.3. Импеданс при обратимых реакциях	149
9.4.4. Импеданс при более сложных реакциях	150
9.5. Полярографический метод	151
9.5.1. Ртутный капающий электрод	151
9.5.2. Классический полярографический метод	154
Раздел II. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ	158
Глава 10. Водные растворы электролитов	158
10.1. Свойства и структура воды	158
10.2. Термодинамические свойства растворов	159
10.3. Электролитическая диссоциация	162
10.3.1. Ранние представления	162
10.3.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса	162
10.3.3. Дальнейшее развитие теории электролитической диссоциации	165
10.4. Электропроводность растворов электролитов	167
10.4.1. Методы измерения	167
10.4.2. Зависимость электропроводности от концентрации раствора	168
10.4.3. Расчет ионной электропроводности	169
10.4.4. Аномальные (экстремальные) эффекты	171
10.5. Числа переноса ионов	172
10.5.1. Метод Гитторфа	172
10.5.2. Метод движущейся границы	174
10.5.3. Зависимость чисел переноса ионов от концентрации	176

10.5.4.	Эффективные и истинные числа переноса	
10.6.	Сольватация (гидратация) ионов в растворе	
10.6.1.	Энергия сольватации электролита	
10.6.2.	Энергия сольватации отдельных ионов	
10.6.3.	Число сольватации	
10.6.4.	Гидратация протонов	
10.7.	Активность реальных растворов электролитов	
10.7.1.	Способы описания термодинамики реальных растворов	
10.7.2.	Способы определения активности растворов электролитов	
10.7.3.	Зависимость коэффициента активности от концентрации	
10.7.4.	Физический смысл коэффициента активности	
10.8.	Физические теории межионных взаимодействий	
10.8.1.	Ионная атмосфера	
10.8.2.	Предельный закон Дебая — Хюккеля	
10.8.3.	Второе и третье приближения теории	
10.8.4.	Межионные взаимодействия и электропроводность	
10.8.5.	Дальнейшее развитие теории растворов электролитов	
10.9.	Ионные реакции и равновесия	
10.9.1.	Реакции диссоциации — ассоциации	
10.9.2.	Протолитические реакции	
10.9.3.	Редокс-реакции	

Глава 11. Полиэлектролиты и неводные электролиты

11.1.	Полиэлектролиты	
11.2.	Неводные растворы электролитов	
11.3.	Ионопроводящие расплавы	
11.4.	Твердые электролиты	
11.4.1.	Ионные полупроводники	
11.4.2.	Ионные проводники	

Глава 12. Строение и свойства поверхностных слоев

12.1.	Общие представления	
12.1.1.	Поверхностные и межфазные слои	
12.1.2.	Поверхностные избытки	
12.1.3.	Электрическое строение межфазных слоев	
12.2.	Адсорбция	
12.2.1.	Виды адсорбции	
12.2.2.	Энергия адсорбции	
12.2.3.	Изотермы адсорбции	
12.2.4.	Адсорбция в электрохимических системах	
12.3.	Избыточная поверхностная энергия. Смачивание	
12.4.	Термодинамика поверхностных явлений	
12.4.1.	Уравнение Гиббса	
12.4.2.	Основное уравнение электрокапиллярности	
12.5.	Структура двойного электрического слоя	
12.5.1.	Модель Гельмгольца	
12.5.2.	Модель Гуи — Чапмена	
12.5.3.	Модели Штерна и Грэма	
12.6.	Методы изучения поверхности электродов	
12.7.	Поверхность ртутного электрода	
12.7.1.	Основные свойства; адсорбция анионов	
12.7.2.	Адсорбция органических веществ	
12.8.	Поверхность платинового электрода	
12.8.1.	Заряд поверхности	
12.8.2.	Кривая заряжения; адсорбция водорода	
12.8.3.	Изотерма адсорбции водорода; неоднородность поверхности	
12.8.4.	Адсорбция других веществ	
12.8.5.	Составляющие гальвани-потенциала	
12.8.6.	Свободный и полный заряд поверхности; частичный перенос зарядов	

12.9. Поверхность других электродов	258
12.10. Две проблемы в электрохимии	260
12.10.1. Проблема Вольта	260
12.10.2. Проблема расчета абсолютного потенциала	261
 Раздел III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	263
Глава 13. Стадийные электродные реакции	263
13.1. Промежуточные стадии реакции	263
13.2. Лимитирующая стадия	264
13.3. Двухстадийная электрохимическая реакция	266
13.3.1. Условия равновесия	266
13.3.2. Общее кинетическое уравнение	267
13.3.3. Область малых поляризаций	270
13.4. Сложные электрохимические реакции	271
13.5. Реакции с гомогенными химическими стадиями	272
13.6. Реакции с переносчиками	275
13.7. Параллельные электродные реакции	277
 Глава 14. Элементарный акт реакций	280
14.1. Энергия активации	280
14.1.1. Химические реакции	280
14.1.2. Электрохимические реакции	283
14.1.3. Природа активированного состояния	284
14.1.4. Безактивационные и безбарьерные реакции	285
14.2. Влияние двойного электрического слоя на кинетику	286
14.3. Влияние адсорбции на кинетику	288
14.3.1. Адсорбция реагирующих частиц	288
14.3.2. Адсорбция посторонних веществ	289
14.4. Влияние природы электрода	290
14.4.1. Работа выхода электронов	290
14.4.2. Энергия связи реагирующих веществ с поверхностью электрода	293
14.4.3. Особенности реакций на полупроводниковых электродах	294
 Глава 15. Реакции с образованием новой фазы	296
15.1. Промежуточные стадии при образовании новой фазы	296
15.2. Образование пузырьков газа	298
15.2.1. Образование зародышей	298
15.2.2. Рост зародышей	300
15.3. Образование кристаллической фазы (осаждение металлов)	302
15.3.1. Первичная стадия	302
15.3.2. Образование зародышей	303
15.3.3. Рост зародышей	303
 Раздел IV. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИКЛАДНЫХ ПРОЦЕССОВ	305
Глава 16. Основные направления прикладной электрохимии	305
Глава 17. Электрохимические реакторы	314
17.1. Конструктивные принципы	314
17.2. Сепараторы	317
17.2.1. Назначение, разновидности	317
17.2.2. Основные параметры	318

17.3. Макрокинетика электрохимических процессов	320
17.3.1. Системы с распределенными параметрами	320
17.3.2. Классификация пористых электродов	323
17.3.3. Жидкостные диффузионные электроды	324
17.3.4. Газодиффузионные электроды	326
Глава 18. Реакции с участием металлов или других твердых веществ	328
18.1. Реагирующие металлические электроды	328
18.2. Анодное растворение металлов	330
18.3. Образование поверхностных слоев	332
18.4. Пассивация электродов	336
18.4.1. Пассивация металлов	336
18.4.2. Разные виды пассивации электродов	338
18.4.3. Причины и механизм пассивации	339
18.5. Коррозия металлов	341
18.5.1. Механизм коррозионных процессов	342
18.5.2. Защита от коррозии	346
18.6. Электрохимическая обработка металлов	347
18.7. Катодное осаждение металлов	349
18.7.1. Поляризация при осаждении металлов	351
18.7.2. Параллельные реакции	351
18.7.3. Структура металлического осадка	352
18.8. Неметаллические реагирующие электроды	354
Глава 19. Реакции на нерасходуемых электродах	358
19.1. Реакции выделения — ионизации водорода	358
19.1.1. Механизм реакции выделения водорода	360
19.1.2. Влияние состава раствора	364
19.1.3. Способы воздействия на реакцию выделения водорода	366
19.2. Реакции с участием кислорода	366
19.2.1. Реакция анодного выделения кислорода	368
19.2.2. Реакция катодного восстановления кислорода	370
19.3. Реакции с участием хлора и других галогенов	372
19.4. Реакции с участием органических веществ	374
19.4.1. Реакции восстановления	376
19.4.2. Реакции окисления	378
19.4.3. Реакции образования металлорганических соединений	379
19.5. Реакции при высоких анодных потенциалах	380
19.6. Электрокатализ	383
Глава 20. Электрохимические методы анализа	385
20.1. Кондуктометрия	386
20.2. Кулонометрия	387
20.3. Вольтамперометрия	388
20.3.1. Амперометрия	388
20.3.2. Усовершенствование классической полярографии	389
20.3.3. Нестационарная вольтамперометрия	391
20.4. Потенциометрия	395
20.4.1. Ионоселективные электроды	396
20.4.2. Стекланный электрод	398
<i>Рекомендательный библиографический список</i>	<i>399</i>

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основное назначение данной книги — строгое, но вместе с тем наглядное и доступное изложение основных понятий (явлений, процессов, закономерностей), составляющих предмет современной теоретической и прикладной электрохимии.

Особое внимание в книге уделено изложению отдельных электрохимических вопросов, имеющих фундаментальное значение, но часто нечетко или даже неправильно трактующихся в книгах и учебниках. К их числу относятся такие, на первый взгляд элементарные, вопросы, как механизм прохождения электрического тока через раствор электролита, природа электродного потенциала, значения чисел переноса в диффузионном слое и другие.

Совместное рассмотрение теоретических и прикладных аспектов электрохимии облегчает понимание их внутренней взаимосвязи и дает более полное представление о данной науке в целом. Прикладная сторона в книге сводится к изложению принципиальных основ некоторых процессов и к освещению их практического значения, но не к описанию технологических подробностей или устройства конкретных аппаратов, которые приведены в специальных книгах по прикладной электрохимии.

Математический аппарат, применяемый в электрохимии, как правило, несложен. Однако часто в книгах по электрохимии встречаются довольно громоздкие и мало наглядные уравнения и формулы. Автор стремился в основном к освещению физического смысла закономерностей и к представлению всех уравнений в возможно более простой, но вместе с тем строгой и общей форме.

В литературе существует большой разницей в терминологии, а также в обозначениях, применяемых для электрохимических понятий. Автор попытался ввести единообразную терминологию, которая соответствовала бы действующим стандартам и рекомендациям. В частности, были использованы рекомендации комиссии ИЮПАК, в том числе предложение о том, чтобы считать катодный ток отрицательным.

Чтобы успешно освоить материал данной книги, читатель должен знать некоторые разделы физики (например, электростатику), основы высшей математики (дифференцирование и интегрирование) и основы физической химии, в частности, химическую термодинамику.

Автор выражает глубокую благодарность рецензенту канд. хим. наук Э. В. Касаткину за многочисленные полезные замечания.

Автор

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

в. а. п.	- высокие анодные потенциалы
в. д. э.	вращающийся дисковый электрод
в. д. э. к.	вращающийся дисковый электрод с кольцом
вс. э.	- вспомогательный электрод
д. э. с.	— двойной электрический слой
и. п. э.	-- избыточная поверхностная энергия
КР	-- коэффициент разделения (изотопов)
л. р. п.	--- линейная развертка потенциалов
л. с.	- лимитирующая стадия
МИА	малонизнашиваемые аноды
н. р. п.	напряжение разомкнутой цепи
о. в. э.	обратимый водородный электрод
ОРТА	оксидно-рутениево титановые аноды
ПАВ	поверхностно активное вещество
р. к. э.	ртутный капаящий электрод
р. э.	рабочий электрод
ст. в. э.	- стандартный водородный электрод
т. н. з.	- точка нулевого заряда
ХИТ	химический источник тока
э. д. с.	электродвижущая сила
э. к. к.	электрокапиллярная кривая
э. с.	- электрод сравнения

«Из совокупности всех проявлений электричества электролиз больше всего способствует получению реальных представлений о природе электрического тока, так как здесь потоки вещества и потоки зарядов — части одного и того же явления»

Дж. К. Максвелл (Руководство по электричеству и магнетизму, т. I. Оксфорд, 1873 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Первая половина XIX века была периодом становления и бурного развития двух важнейших областей естественных наук — химии и учения об электричестве. К тому же времени относится возникновение электрохимии. С самого начала электрохимия была не просто пограничной областью, а в значительной степени развивалась самостоятельно и, более того, оказывала большое влияние на развитие как химии, так и теории электричества.

Первое электрохимическое устройство — вольтов столб — было создано в 1800 г. Впервые в руках исследователей появился достаточно устойчивый и надежный источник электрического тока. В результате исследования свойств электрического тока был заложен фундамент для развития электродинамики и электромагнетизма. Были открыты законы взаимодействия электрических токов (А. Ампер, 1820 г.), пропорциональности тока и напряжения (Г. Ом, 1827 г.), электромагнитной индукции (М. Фарадей, 1831 г.), тепловыделения при прохождении тока (Дж. Джоуль, 1843 г.) и другие.

В то же время работы по электролизу водных растворов и расплавов солей привели к открытию и препаративному выделению ряда новых химических элементов, например калия и натрия (Г. Дэви, 1807 г.) и других. Изучение закономерностей прохождения тока через растворы (Т. Гротгус, 1805 г.) привело к развитию представления о полярном характере строения молекул воды и других веществ, а впоследствии и к так называемой электрохимической теории строения вещества Я. Берцелиуса (1820 г.). Еще большее значение для науки о строении вещества имели открытые в 1833 г. М. Фарадеем законы электролиза. Во второй половине XIX века анализ явлений в равновесных электрохимических цепях во многом способствовал развитию химической термодинамики.

В настоящее время электрохимия — строгая наука, устанавливающая количественные закономерности между химическими, поверхностными и электрическими свойствами различных систем. Она тесно связана со многими другими разделами науки. Особенно плодотворным оказалось использование электрохимических представлений для изучения и объяснения ряда важнейших биологических процессов.

Велико прикладное значение современной электрохимии. Электрохимические процессы лежат в основе крупнотоннажного химического и металлургического производства различных веществ. Электрохимическими явлениями вызваны процессы коррозии металлов, наносящие огромный ущерб народному хозяйству. Современные электрохимические источники тока — первичные элементы и аккумуляторы — используются во многих областях техники и изготавливаются в миллиардных количествах. Широко используются и другие электрохимические процессы и устройства.

Существуют разные определения предмета электрохимии. По одному из них электрохимия — наука о взаимном превращении электрической и химической энергии. По другому определению электрохимия трактует вопросы строения растворов электролитов, а также явления на границе контакта металлических электродов и растворов электролитов. Эти, а также другие подобные определения являются частными и не охватывают всей проблематики электрохимии.

Согласно наиболее общему определению, принятому в настоящее время большинством исследователей, электрохимия — это наука, которая рассматривает физико-химические свойства ионных проводников, а также явления, имеющие место на границах контакта ионных проводников с электронными проводниками или полупроводниками, с другими ионными проводниками или с диэлектриками (в частности, на границе с вакуумом или с газами). Все эти свойства и явления изучаются как в равновесных условиях в отсутствие прохождения электрического тока, так и в неравновесных условиях, когда через систему протекает электрический ток. Электрохимию в некотором смысле можно противопоставить теории твердого тела и электронике, в которых рассматриваются свойства электронных проводников и электронно-дырочных полупроводников, а также явления при контакте этих материалов между собой и с вакуумом.

В данное определение электрохимии не включено рассмотрение систем, связанных с появлением под влиянием внешних факторов неравновесных заряженных частиц в диэлектриках, например, в результате электрических разрядов в газовой фазе (газовая электрохимия) или в результате радиационного воздействия в конденсированных диэлектриках (радиационная химия). Вместе с тем в проблематику электрохимии входят некоторые вопросы, которые часто относят к другим разделам науки, например строение и свойства твердых электролитов, кинетика ионных реакций в растворах и ряд других.

Раздел I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Глава 1

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЦЕПИ. ЭЛЕКТРОДЫ

1.1. СВОБОДНЫЕ ЗАРЯДЫ В ПРОВОДНИКАХ

По значению и по характеру электропроводности вещества делят на проводники, полупроводники и диэлектрики (изоляторы). Особенность проводников — наличие свободных электрических зарядов, перемещение которых и представляет собой электрический ток.

Реальные заряды, в отличие от идеализированных «физических» зарядов, рассматриваемых в электростатике, всегда связаны с определенными материальными носителями — электронами, ионами и т. д. Каждый проводник характеризуется природой свободных зарядов и их концентрацией. В данном разделе рассмотрим свободные заряженные частицы только атомного (молекулярного) размера, а не более крупные агломераты, как, например, коллоидные частицы.

Концентрацию свободных заряженных частиц типа j выражают числом молей частиц n_j в единице объема V : $c_j = n_j/V$.

Электрический заряд частицы Q_j может быть представлен в виде

$$Q_j = Q_0 z_j,$$

где $Q_0 = 1,62 \cdot 10^{-19}$ Кл — элементарный электрический заряд (заряд протона); z_j — зарядовое число (целое число) — число элементарных зарядов на одной частице.

У отрицательно заряженных частиц значение z_j отрицательно. Заряд одного моля частиц равен $z_j F$, где $F \equiv N_A Q_0 = 96485$ Кл/моль (округленно 96500 Кл/моль) — число Фарадея; N_A — число Авогадро.

Объемная плотность зарядов данного типа $Q_{v,j}$ определяется

$$Q_{v,j} = z_j F c_j. \quad (1.1)$$

Проводник всегда электронейтрален, т. е. в любой его части суммарная плотность всех зарядов (как свободных, так и локализованных) $\sum_j Q_{v,j}$ равна нулю, отсюда

$$\sum_j z_j c_j = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{(+)} z_j c_j = - \sum_{(-)} z_j c_j, \quad (1.2)$$

где $\Sigma_{(+)}$ и $\Sigma_{(-)}$ означает суммирование по положительно и по отрицательно заряженным частицам.

Условие электронейтральности нарушается только в тонких (порядка нескольких атомных размеров) слоях около границ контакта проводника с другими проводниками или с диэлектриками, в которых образуются монослойные или тонкие объемные избыточные заряды одного знака.

Значение и знак заряда, а также концентрация заряженных частиц определяют все виды электростатических («кулоновских») взаимодействий частиц между собой и с окружающей средой. Однако, в отличие от «физических» зарядов, реальные свободные частицы испытывают и различные другие виды взаимодействия. Не вдаваясь в рассмотрение природы этих дополнительных сил взаимодействия, назовем их химическими силами. Из-за наличия таких сил каждый тип реальных зарядов имеет свою индивидуальную химическую природу. В электрохимии, в отличие от электростатики, учитывают не только электростатические, но и химические свойства свободных зарядов.

Электрический ток в проводнике — это направленное перемещение свободных зарядов под влиянием приложенного электрического поля. В зависимости от вида зарядов проводимость может быть электронной и ионной. Существуют также вещества со смешанной проводимостью, в которых перемещаются как ионы, так и электроны.

Электронная проводимость свойственна всем металлам, а также некоторым другим веществам: углеродным материалам (графиту, саже), определенным оксидам, химическим соединениям (например, карбиду вольфрама), ряду органических веществ.

Существуют различные классы ионных проводников. Большинство из них — жидкости. Наиболее распространены и изучены водные растворы солей, кислот и оснований, а также расплавы солей. В последнее время возрастает интерес к твердым ионным проводникам.

По отношению к ионным проводникам применяют также термин «электролит», или «проводник второго рода». Термин «электролит» кроме ионного проводника имеет и второе значение: вещество, в обычных условиях не являющееся проводником, но приобретающее ионную проводимость после растворения в воде или другом растворителе (например, в выражениях «раствор электролита», «слабый электролит» и т. п.).

1.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В ПРОВОДНИКАХ

Под воздействием приложенного электрического поля положительно и отрицательно заряженные свободные частицы движутся в противоположные стороны. Поэтому движение положительных зарядов внешне проявляется точно так же, как движение отрицательных зарядов, и парциальные токи, вызванные переносом каждого из видов зарядов, складываются. Условно за направление электрического тока через проводник принимают направление движения положительных зарядов.

Сила электрического тока I , проходящего через проводник, измеряется в амперах и зависит от природы проводника, от напряженности электростатического поля E в проводнике и от площади S его сечения, перпендикулярного направлению тока. Для того чтобы абстрагироваться от размеров проводника, удобно использовать параметр плотности тока i , представляющий собой долю тока, приходящуюся на единицу площади сечения: $i \equiv I/S$ (А/м²).

Плотность тока пропорциональна напряженности поля

$$i = \sigma E \quad (1.3)$$

(дифференциальная форма закона Ома). Коэффициент пропорциональности σ — электропроводность (См/м) — количественно характеризует электропроводящие свойства материала и для каждого материала зависит только от температуры, а не от геометрических размеров образца. Обратная величина $\rho \equiv 1/\sigma$ — удельное сопротивление (Ом·м) — численно равна сопротивлению образца проводника с площадью сечения 1 м² и длиной 1 м.

1.2.1. Общие сведения о потоке вещества

Потоком вещества называют пространственный перенос вещества под влиянием внешней силы. Плотность потока J_j для вещества j измеряется числом молей данного вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади ($S^\circ = 1$ м²) сечения, расположенного перпендикулярно направлению потока [моль/(с·м²)].

Плотность потока зависит от объемной концентрации переносимого вещества c_j и от линейной скорости его перемещения v_j . В единицу времени через единичное сечение S° проходят все частицы, находящиеся на расстоянии не более v_j от S° , т. е. размещающиеся в объеме, численно равном v_j (рис. 1.1). Таким образом

$$J_j = c_j v_j. \quad (1.4)$$

Средняя скорость перемещения v_j зависит от значения действующей внешней силы f_d и от степени торможения движения из-за вязкости среды. Сила торможения, как правило, пропорциональна скорости. Под влиянием внешней силы скорость увеличивается до значения v_j , при котором сила торможения $\theta_j v_j$ (θ_j — коэффициент торможения) становится равной внешней силе. Следовательно,

$$v_j = f_d / \theta_j \quad (1.5)$$

(здесь и в дальнейшем действующие силы и коэффициент торможения отнесены к одному молю вещества). Из этих уравнений следует:

$$J_j = (c_j \theta_j) f_d. \quad (1.6)$$

В стационарном состоянии значение общего потока постоянно вдоль всего пути потока. Это условие — условие непрерывности потока — отражает баланс по веществу: в стационарном потоке вещество нигде не накапливается и запас его нигде не истощается, т. е. локальные концентрации его во времени не изменяются.

Условие непрерывности для стационарного потока нарушается в тех местах, где происходят химические реакции, в ходе которых одни вещества исчезают (сток вещества), а другие — возникают (источник вещества). Для сохранения баланса необходимо, чтобы избыток подходящего вещества соответствовал количеству, вступающему в реакцию, а избыток отходящего вещества — количеству, образуемому в ходе реакции.

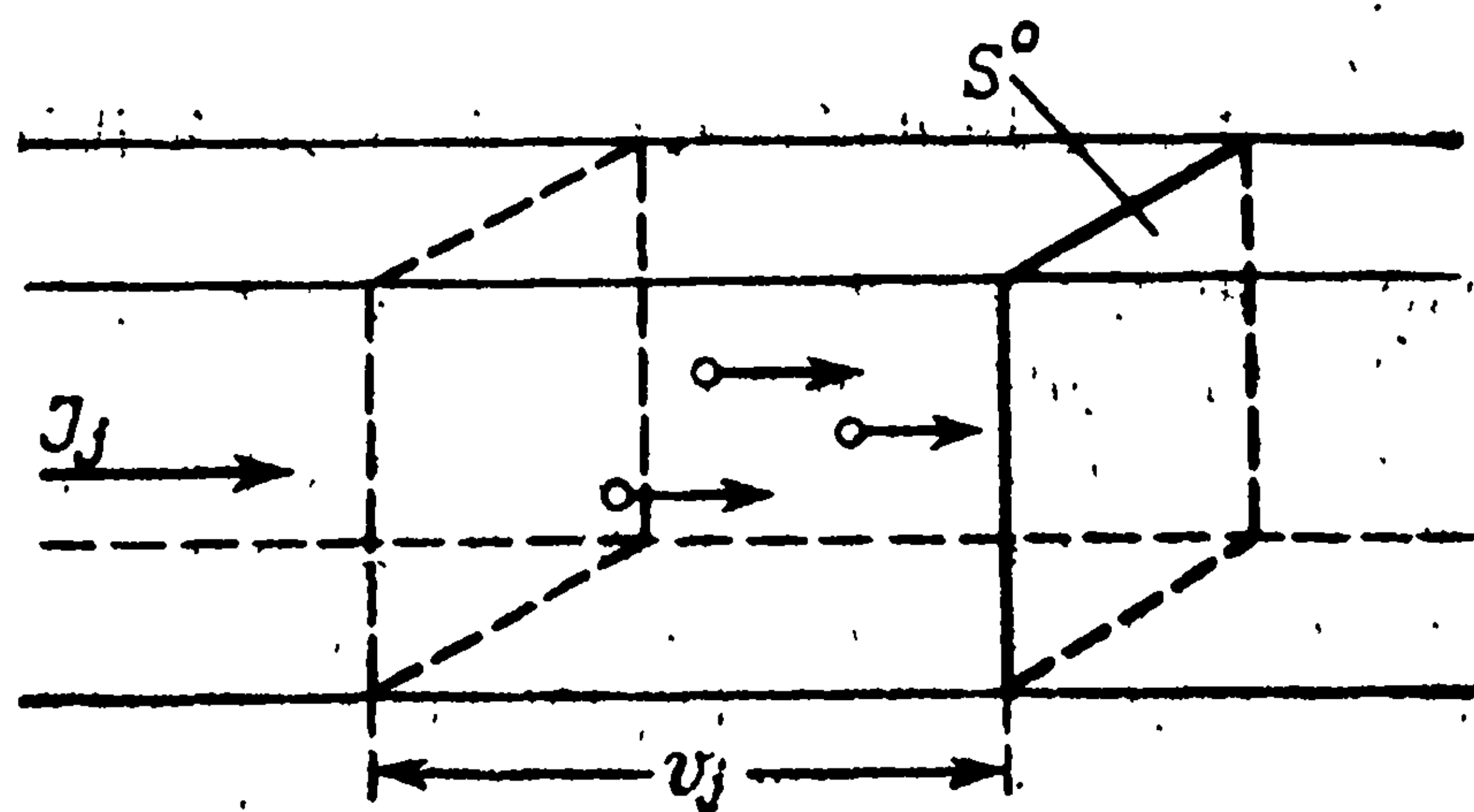


Рис. 1.1. К выводу уравнения (1.4) для плотности потока вещества

1.2.2. Миграция свободных зарядов

Свободные заряженные частицы в проводниках находятся в состоянии непрерывного молекулярно-кинетического (теплового) движения. В отсутствие электростатического поля это движение хаотично — нет преимущественного перемещения частиц по одному какому-либо направлению, т. е. нет электрического тока.

Если наложено электростатическое поле напряженностью E , то на каждый вид j свободных частиц с зарядом $z_j F$ (в расчете на один моль частиц) действует электрическая сила $z_j F E$, под влиянием которой частицы перемещаются в направлении действия поля. Такое перемещение под влиянием поля называют миграцией свободных зарядов. Миграция накладывается на тепловое движение частиц.

Согласно уравнению (1.5), средняя скорость миграции равна

$$v_{m,j} = (1/\theta_j) z_j F E \quad (1.7)$$

(за направление поля принимают направление движения положительных зарядов; скорость движения в обратном направлении считают отрицательной). Модуль скорости миграции, соответствующей единице напряженности (1 В/м), называют подвижностью частицы $[m^2/(с \cdot В)]$

$$u_j = (1/\theta_j) |z_j| F. \quad (1.8)$$

С использованием этого параметра скорость миграции можно представить в виде

$$v_{m,j} = (\text{sign } z_j) u_j E,$$

где $(\text{sign } z_j)$ — коэффициент, равный $+1$ для положительных и -1 для отрицательных значений z_j $[(\text{sign } z_j) \equiv z_j/|z_j| \equiv |z_j|/z_j]$.

Этот коэффициент характеризует направление миграции.

Выражение для плотности потока миграции принимает вид

$$J_{m,j} = c_j v_{m,j} = (\text{sign } z_j) c_j u_j E. \quad (1.9)$$

По определению, парциальная плотность тока i_j равна количеству зарядов, проходящих в единицу времени через единичное сечение за счет миграции частиц типа j , т. е.

$$i_j = z_j F J_{m,j} = |z_j| F c_j u_j E \quad (1.10)$$

(для отрицательных зарядов значения z_j и $J_{m,j}$ отрицательны, т. е. парциальные токи всегда положительны).

Если в проводнике имеются разные виды свободных зарядов, общая плотность тока определяется потоками всех видов зарядов:

$$i = \sum i_j = F \sum z_j J_{m,j} = F E \sum |z_j| c_j u_j. \quad (1.11)$$

Сопоставление уравнений (1.3) и (1.11) показывает, что электропроводность проводника зависит от концентраций и под-

вижностей всех видов свободных зарядов:

$$\sigma = F \sum |z_j| c_j \mu_j. \quad (1.12)$$

Долю тока, переносимую частицами одного вида, называют числом переноса t_j данных частиц

$$t_j \equiv i_j/i = |z_j| c_j \mu_j / \left(\sum |z_j| c_j \mu_j \right). \quad (1.13)$$

Очевидно, что $0 \leq t_j \leq 1$ и $\sum t_j = 1$. Для проводников, имеющих один вид свободных частиц, число переноса этих частиц равно единице. Если имеются частицы разного вида, число переноса каждого из них зависит от концентраций и подвижностей частиц остальных видов.

Электропроводность — важнейший показатель любого проводника. Этот параметр тесно связан с другими физическими свойствами проводника, например с теплопроводностью (в случае металлов), с вязкостью (в случае жидких растворов) и т. д.

1.3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ВИДОВ ПРОВОДНИКОВ

1.3.1. Металлы и полупроводники

Металлы характеризуются высоким значением электронной проводимости — $> 10^7$ См/м. При увеличении температуры электропроводность несколько снижается, т. е. ее температурный коэффициент отрицателен.

В изолированных атомах металлов (в паровой фазе) валентные электроны находятся в пределах атома. Каждый валентный электрон имеет определенную кинетическую энергию, т. е. находится на определенном энергетическом уровне, одинаковом для всех атомов. При сближении атомов и образовании конденсированной фазы слабо связанные валентные электроны обобществляются и свободно перемещаются во всем межионном пространстве — образуется так называемый электронный газ. В нем исходные энергетические уровни электронов расщепляются, так как согласно принципу Паули на каждом из них могут находиться не более двух электронов. Таким образом, кинетическая энергия валентных электронов распределяется по большой совокупности разных уровней, расположенных на близких расстояниях друг от друга. Совокупность энергетических уровней, в которых могут находиться валентные электроны, называют валентной зоной.

Для металлов число уровней в валентной зоне больше удвоенного числа валентных электронов, и часть уровней остается незаполненной. При температуре 0 К последовательно заполнены все нижние уровни от $W=0$ до некоторого значения W_F , называемого энергией, или уровнем, Ферми. Согласно теории металлов этот уровень определяется выражением

$$W_F = [h^2/(2m_e)] [3N_e/(8\pi)]^{2/3}, \quad (1.14)$$

где h — постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); m_e — масса электрона ($9,1 \cdot 10^{-31}$ г); N_e — число свободных электронов в единице объема (для металлов по порядку величин соответствующее числу ионов в том же объеме, т. е. 10^{28} — 10^{29} м $^{-3}$). Для разных металлов энергия Ферми колеблется от 3 до 8 эВ.

При более высоких температурах из-за увеличения кинетической энергии часть электронов находится на более высоких энергетических уровнях.

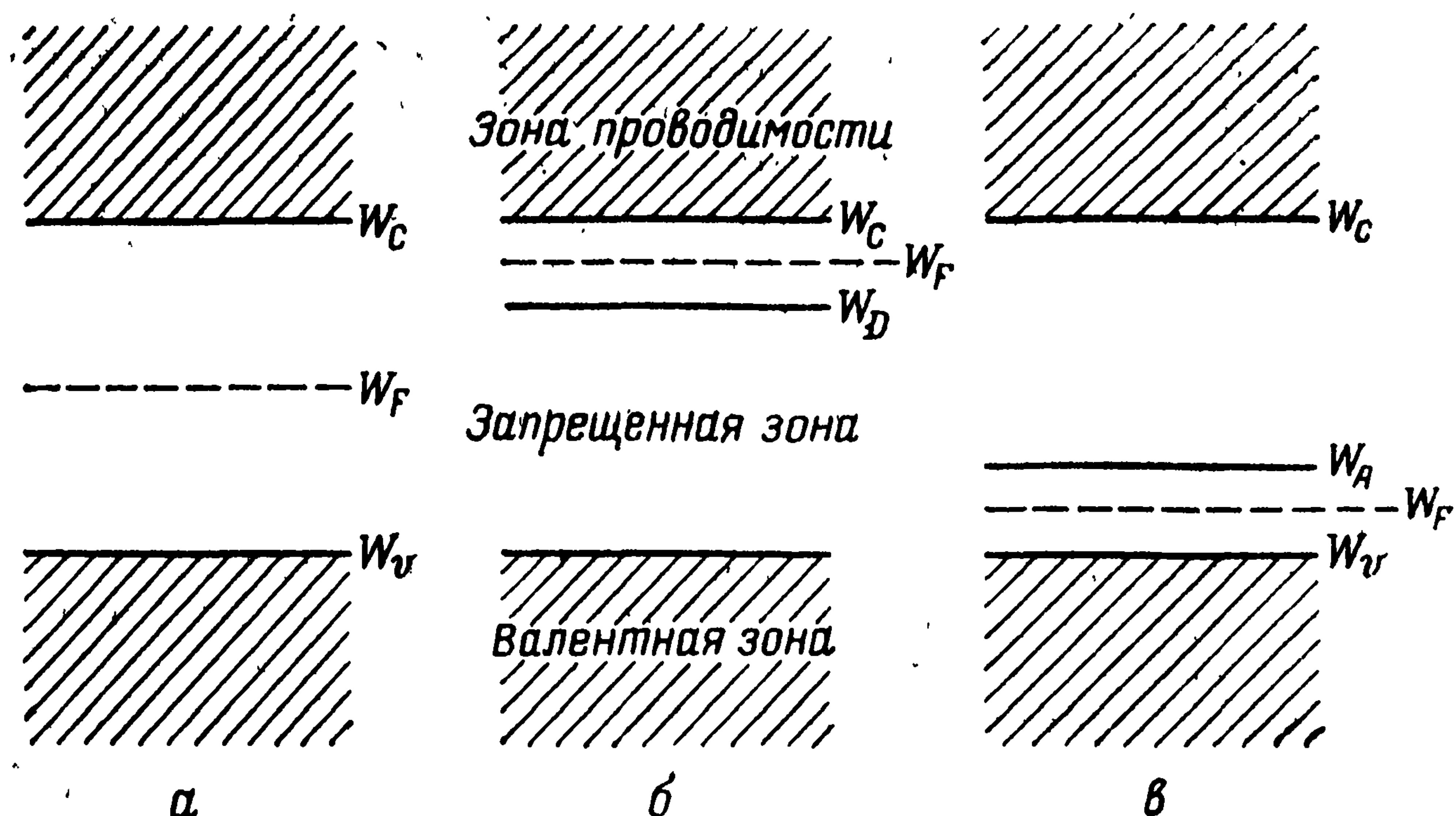


Рис. 1.2. Энергетические зоны в полупроводниках с собственной проводимостью (а) и с примесной проводимостью n -типа (б) и p -типа (в)

Когда на металл действует электрическое поле, кинетическая энергия электронов из-за добавочной скорости миграции тоже увеличивается, и электроны должны переходить на более высокие энергетические уровни. Из-за наличия достаточного количества свободных уровней такой переход возможен даже при малой напряженности поля, когда добавочная энергия мала. Поэтому нет препятствий для миграции электронов, и их действительно можно рассматривать как свободные частицы.

Полупроводники отличаются от металлов рядом особенностей: меньшим значением электропроводности (примерно от 10^{-8} до 10^6 См/м), положительным значением температурного коэффициента электропроводности, возможностью проявления так называемой дырочной проводимости.

Дырочная проводимость возникает тогда, когда свободны лишь такие частицы, вблизи которых в данный момент имеется свободное место — дырка или вакансия в кристаллической решетке. После перехода частицы в данную вакансию в старом месте ее нахождения образуется новая вакансия, в которую, в свою очередь, переходит следующая частица, и т. д. Каждый отдельный свободный носитель заряда перемещается только на короткую дистанцию — в следующую вакансию. Вместе с тем первоначальная вакансия поэтапно перемещается в противоположное направление на большие расстояния. Вакансия частиц одного знака равносильна избытку такого же по значению заряда другого знака. Поэтому формально можно рассматривать такую подвижную дырку (отсутствие отрицательного заряда) как свободный положительный заряд.

Полупроводники, в которых подвижны электроны, называют полупроводниками n -типа (от *negativ* — отрицательно), а те, в которых подвижны положительные дырки, — полупроводниками p -типа (от *positiv* — положительно).

В чистых полупроводниках, в отличие от металлов, при температуре 0 К валентная зона полностью вплоть до ее верхнего уровня W_v заполнена электронами. В ней нет свободных уровней, поэтому в данных условиях нет электронной проводимости. Однако на некотором уровне W_c выше валентной зоны начинается другая, незаполненная зона дозволенных энергетических уровней — так называемая зона проводимости (рис. 1.2, а). Энергетический интервал между верхним краем валентной зоны и нижним краем зоны проводимости называют запрещенной зоной. Для полупроводников ширина этой запрещенной зоны не очень велика — не более 2 эВ (для металлов она вовсе отсутствует). Для диэлектриков она превышает 3 эВ, и свободные электроны в зону проводимости практически не переходят.

Собственная проводимость полупроводников наблюдается при повышенных температурах, когда тепловая энергия электронов достаточна для перехода части электронов из верхней части валентной зоны в зону прово-

димости. При этом в последней появляются свободные электроны, а в валентной зоне остаются вакансии — дырки. Таким образом одновременно и в равных количествах (т. е. парами) появляются свободные носители двух типов — электроны и дырки. Поэтому собственные полупроводники имеют смешанную электронную и дырочную проводимость. При температуре 300 К количество пар носителей в 1 м³ составляет для германия $2,5 \cdot 10^{19}$, а для кремния $6,5 \cdot 10^{16}$, что на 9—12 порядков меньше количества свободных электронов в металлах. Собственная проводимость наблюдается только в очень чистых и совершенных полупроводниках. В случае собственной проводимости уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны.

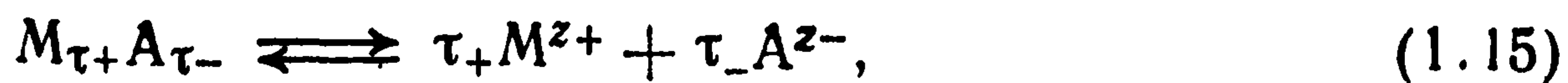
Примесная проводимость обусловлена наличием в полупроводниковом материале примесей. Находясь в кристаллической решетке кремния, атом мышьяка (или других элементов пятой группы) может отщепить свой лишний пятый электрон и, таким образом, действовать как донор электронов. Если в исходном состоянии этот электрон находился в запрещенной зоне полупроводника на уровне, не слишком удаленном от нижнего края зоны проводимости (рис. 1.2, б, уровень W_D), то он достаточно легко переходит в зону проводимости; в результате в этой зоне появляются свободные электроны, т. е. проводимость *n*-типа. Введение в германий одного атома мышьяка на 10^7 атомов германия увеличивает число свободных электронов до 10^{21} м⁻³. Если примесью является бор (или другой элемент третьей группы), то он может принять на свою внешнюю орбиталь четвертый электрон. Такой переход возможен, если после него электрон находится на уровне, не очень удаленном от верхнего края валентной зоны (рис. 1.2, в, уровень W_A). В данном случае атом примеси действует как акцептор электрона, а в валентной зоне появляется вакансия и полупроводник приобретает проводимость *p*-типа.

Число свободных носителей зарядов — электронов или дырок — в полупроводнике увеличивается также при воздействии света.

1.3.2. Водные растворы электролитов

При растворении в воде кислоты, основания и соли (т. е. электролиты во втором значении этого термина) диссоциируют на ионы. Диссоциация может быть полной или неполной. Под степенью диссоциации α подразумевают долю исходных молекул, подвергшихся диссоциации. Растворы веществ с малой степенью диссоциации называют растворами слабых электролитов; при значениях α , приближающихся к единице, говорят о растворах сильных электролитов.

В общем виде можно представить уравнение диссоциации



Очевидно, что

$$z_+ \tau_+ = |z_-| \tau_- = z_k, \quad (1.16)$$

где z_k — зарядовое число электролита (число элементарных зарядов каждого знака, возникающих при диссоциации одной молекулы).

Обозначим исходную — без учета диссоциации — концентрацию вещества k (например, соединения $M_{\tau+}A_{\tau-}$) через c_k . Тогда концентрации ионов c_+ и c_- , недиссоциированных молекул c_n и общая концентрация всех растворенных частиц в растворе c_σ выразятся соотношениями

$$c_+ = \alpha \tau_+ c_k, \quad c_- = \alpha \tau_- c_k, \quad c_n = (1 - \alpha) c_k, \quad (1.17)$$

$$c_\sigma = c_+ + c_- + c_n = [1 + \alpha (\tau_k - 1)] c_k,$$

где $\tau_k = \tau_+ + \tau_-$ — общее число ионов, на которое диссоциирует одна исходная молекула. В пределе, при $\alpha = 1$, $c_0 = \tau_k c_k$.

Таким образом, хотя в растворе электролита присутствуют несколько видов частиц, концентрации их между собой связаны и независимо только одно из значений концентраций, например концентрация c_k исходного соединения. Нижний индекс k вместо j будет в дальнейшем означать, что рассматривается такой независимый компонент, а не продукты его диссоциации.

Вещества, для которых $z_+ = |z_-|$ ($\tau_+ = \tau_- = 1$), например $ZnSO_4$, называют симметричными, или $z - z$ -валентными электролитами; частный случай — 1—1-валентные электролиты, например KCl .

Параметр $1/|z_j|$ ранее называли химическим эквивалентом иона при диссоциации, а массу этого эквивалента $M_j/|z_j|$ (где M_j — молярная масса) — эквивалентной массой. Эквивалентная концентрация иона $c_{(eq)j}$ связана с молярной концентрацией c_j соотношением $c_{(eq)j} = |z_j| c_j$. Поскольку для одного и того же вещества химические эквиваленты при диссоциации и при электрохимической реакции (см. разд. 1.5.3) могут отличаться, этим термином необходимо пользоваться с осторожностью.

В бинарном растворе электролита кроме растворителя содержится еще только одно растворенное вещество, т. е. всего два компонента. В многокомпонентных растворах содержатся несколько исходных веществ и соответствующее число ионов. Иногда в многокомпонентных растворах интерес представляет поведение только одного из компонентов; в этом случае остальные компоненты в растворе объединяют названием «фоновый электролит». Часто в раствор вводят фоновый электролит для увеличения электропроводности.

Для бинарного раствора электролита со степенью диссоциации α согласно уравнению (1.12) имеем

$$\sigma = \alpha c_k F (\tau_+ z_+ u_+ + \tau_- |z_-| u_-) = \alpha z_k c_k F (u_+ + u_-). \quad (1.18)$$

Подвижность ионов в растворах u_j зависит от концентрации; в разбавленных растворах она максимальна — предельная подвижность u_j^0 , а при увеличении концентрации она постепенно

снижается. Поэтому в разбавленных растворах сильных электролитов ($\alpha = 1$) электропроводность пропорциональна общей концентрации c_k . При росте концентрации увеличение электропроводности замедляется из-за уменьшения

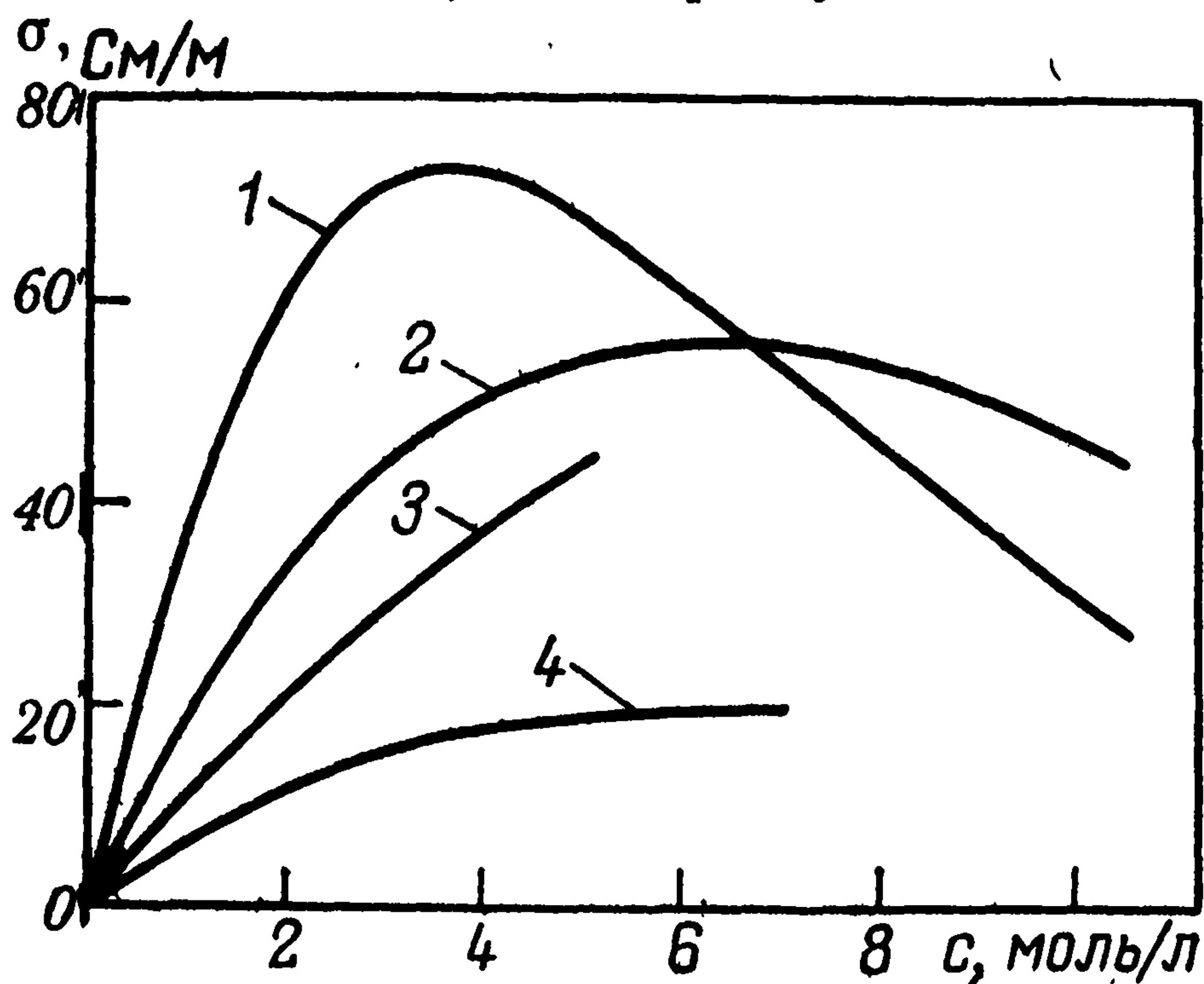


Рис. 1.3. Зависимость электропроводности (при 25 °C) от концентрации водных растворов: 1 — H_2SO_4 ; 2 — KOH ; 3 — NH_4Cl ; 4 — $NaNO_3$

подвижностей. В растворах слабых электролитов это замедление выражено еще более резко, так как дополнительно уменьшается степень диссоциации. В некоторых случаях кривые зависимости электропроводности от концентрации проходят через максимум (рис. 1.3).

Для бинарного раствора электролита уравнение (1.13) для числа переноса принимает вид

$$t_j = u_j / (u_+ + u_-). \quad (1.19)$$

Для описания свойств растворов электролитов пользуются также параметрами молярной электропроводности $\Lambda \equiv \sigma / c_k$ (только для бинарных растворов) и ионной электропроводности $\lambda_j \equiv |z_j| F u_j$ (См·м²/моль). Для бинарного раствора с учетом уравнения (1.18)

$$\Lambda = \alpha (\tau_+ \lambda_+ + \tau_- \lambda_-). \quad (1.20)$$

Изменение ионной электропроводности с концентрацией обусловлено только уменьшением подвижности; в разбавленных растворах достигается предельное значение $\lambda_j^\circ \equiv |z_j| F u_j^\circ$. Предельное значение молярной электропроводности Λ° соответствует предельным значениям λ_j° , а также полной диссоциации, т. е.

$$\Lambda^\circ = \tau_+ \lambda_+^\circ + \tau_- \lambda_-^\circ. \quad (1.21)$$

Раньше значения Λ и λ_j часто относили к эквивалентным концентрациям: эквивалентная электропроводность $\Lambda_{eq} \equiv \sigma / c_{eq} = \sigma / (z_k c_k)$ и эквивалентная ионная электропроводность (эквивалентная подвижность) $\lambda_{(eq)j} \equiv F u_j$. В этих обозначениях

$$\Lambda_{eq} = \alpha [\lambda_{(eq)+} + \lambda_{(eq)-}] \quad \text{и} \quad \Lambda_{eq}^\circ = \lambda_{(eq)+}^\circ + \lambda_{(eq)-}^\circ. \quad (1.22)$$

В настоящее время не рекомендуется использовать эти термины. Вместо них говорят о молярной или ионной электропроводности и в случае необходимости указывают ту единицу электролита, к которой относится концентрация, например $\Lambda(\text{MgCl}_2)$ или $\Lambda(1/2 \text{MgCl}_2)$; $\lambda(\text{Ca}^{2+})$ или $\lambda(1/2 \text{Ca}^{2+})$. Очевидно, что $\Lambda(1/2 \text{MgCl}_2) = 1/2 \Lambda(\text{MgCl}_2)$.

Характерная особенность водных растворов электролитов — возможность изменения в широких пределах концентраций растворенных веществ и тем самым электропроводности. Для чистой воды значение σ очень мало: при тщательной очистке воды оно при комнатной температуре составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ См/м. В наиболее проводящих растворах — концентрированных растворах сильных кислот или оснований — оно при той же температуре может доходить до 80 См/м, т. е. на 7 порядков больше, чем для чистой воды.

1.3.3. Расплавы и твердые электролиты

При плавлении твердых солей с ионной кристаллической решеткой образуются свободные ионы обоих знаков. В отличие от растворов здесь нет дополнительного «инертного» компонен-

та — растворителя, поэтому общие концентрации свободных ионов в разных расплавах близки и составляют 10—50 моль/л, что примерно соответствует концентрации свободных электронов в металлах. Соответственно и электропроводность расплавов велика — 10^2 — 10^4 См/м; она колеблется в более узких пределах, чем электропроводность растворов, и зависит только от природы расплава и температуры.

Ионная проводимость некоторых кристаллических тел — твердых электролитов — связана с особенностями строения кристаллической решетки и в отдельных случаях — с присутствием в ней чужеродных ионов. Характерная особенность твердых электролитов — униполярный характер ионной проводимости, т. е. подвижность только одного из видов ионов в ионной решетке. Иногда (особенно при повышенных температурах) наблюдается и некоторая подвижность электронов, т. е. проводимость становится смешанной.

Разновидностью твердых электролитов являются твердые полимерные электролиты. Они содержат макромолекулярный скелет органического (реже — неорганического) вещества с фиксированными ионогенными группами одного знака, например с отрицательными сульфогруппами. Ионы другого знака — противоионы — не локализованы, а подвижны. Это приводит к униполярной проводимости электролита.

1.4. ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ ЦЕПЬ

В электрических схемах применяют, как правило, не один, а несколько разных проводников, соединенных между собой, т. е. цепь проводников.

Цепь проводников может быть замкнутой или разомкнутой (рис. 1.4). Если на концах разомкнутой цепи находится один и тот же по природе проводник, цепь называют правильно разомкнутой; в противном случае она неправильно разомкнута.

В электротехнике и в электронике применяют цепи, состоящие только из электронных проводников. Цепь, включающая хотя бы один ионный проводник, называют гальванической цепью. Гальванические цепи имеют ряд характерных особенностей по сравнению с чисто электронными. Рассмотрение этих особенностей и является одной из важнейших задач электрохимии.

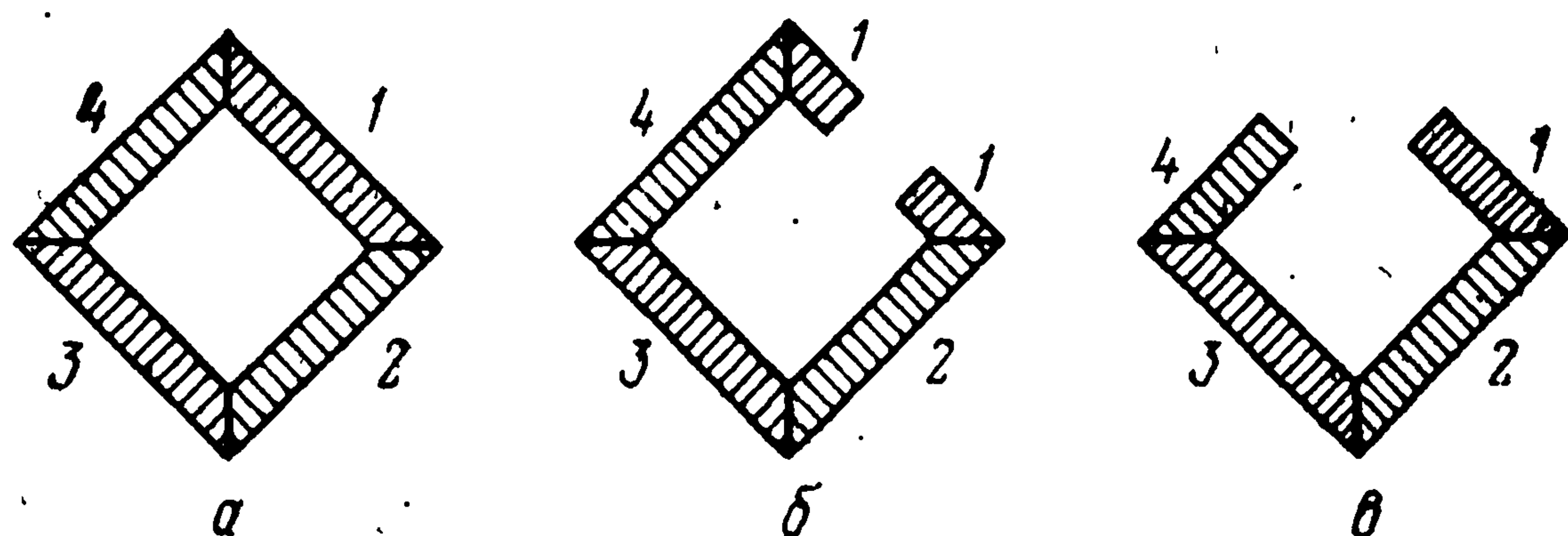


Рис. 1.4. Электрические цепи:

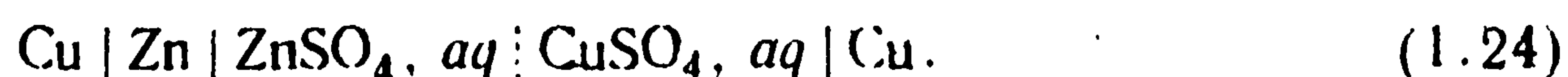
а — замкнутая; б — правильно разомкнутая; в — неправильно разомкнутая.

Последовательность соединения проводников в гальванической цепи изображают схемой, например



(ZnCl_2, aq означает водный раствор ZnCl_2). Вертикальные линии в схеме обозначают поверхность контакта двух смежных проводников (межфазные границы раздела).

Существуют также гальванические цепи с двумя или большим числом ионных проводников, которые могут непосредственно контактировать друг с другом или чередоваться с электронными проводниками. Примером первого случая может служить цепь



Пунктирная вертикальная черта обозначает поверхность контакта двух ионных проводников, в частности жидких (межэлектродитная граница или жидкостная граница). Через такую границу возможен диффузионный перенос ионов из одной фазы в другую, поэтому цепи с такой границей часто называют цепями с переносом.

В гальванической цепи по крайней мере в двух местах электронные проводники контактируют с ионными. Электронный проводник, контактирующий с ионным проводником, называют электродом.

В общем случае правильно разомкнутая гальваническая цепь без переноса может быть записана в виде



а цепь с переносом — в виде



где M — электрод (металлический или иной); \mathcal{E} — электролит.

Конструктивно оформленную гальваническую цепь называют гальванической ячейкой (электрохимической ячейкой, электролизной ячейкой, гальваническим элементом).

Если через гальваническую цепь пропускать электрический ток, то на одном электроде ток переходит из электрода в электролит («входит» в электролит), а на другом — из электролита в электрод («выходит» из электролита). Электрод первого типа получил название анод (от греч. ана — верх), электрод второго типа — катод (от греч. ката — низ). Из этого определения следует, что названия «анод» и «катод» зависят от направления тока в гальванической цепи — при изменении направления прежний анод становится катодом и наоборот. Внутри электролита ток всегда течет от анода к катоду. Отсюда положительно заряженные ионы электролита, мигрирующие в сторону катода, получили название катионов, а отрицательно заряженные ионы, мигрирующие в сторону анода, — анионов. Во внешних (по отношению к электролиту) участках замкнутой цепи ток течет от катода к аноду.

1.5. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ

1.5.1. Прохождение электрического тока через электрод

Зона контакта двух разнородных проводников между собой — особое место любой цепи. Характер прохождения тока через зону зависит от природы соприкасающихся фаз.

Самый простой случай — контакт двух металлов. В обоих проводниках проводимость обусловлена одними и теми же частицами — электронами. При прохождении тока через границу поток электронов не прерывается: все электроны, подходящие к границе из одной фазы, свободно пересекают ее и переходят от нее в другую фазу. Никакого накопления электронов или истощения их запаса не наблюдается. Прохождение тока через такую контактную границу не приводит также к химическим изменениям.

Более сложны явления, имеющие место при прохождении тока через контактную границу с полупроводниками. Самый характерный пример — возникновение выпрямляющего эффекта на границе полупроводников p - и n -типа. Электрический ток свободно переходит из первого полупроводника во второй. Однако при попытке пропустить ток в обратном направлении возникающее электрическое поле «отгоняет» свободные носители от фазовой границы — дырки в глубь p -фазы, электроны — в глубь n -фазы. В результате слои вблизи границы обедняются свободными зарядами; их проводимость резко падает и прохождение тока прекращается («запирание» границы раздела).

Если же в двух соприкасающихся фазах ток переносится разными носителями, то непрерывный поток прерывается: к контактной поверхности с одной стороны подходят (или от нее уходят) заряды одного вида, с другой стороны — заряды другого вида. Для стационарного прохождения тока необходим постоянный сток прибывающих частиц и источник уходящих.

В гальванической цепи носителями тока являются ионы и электроны. В этом случае стоком одних частиц и источником других служит химическая реакция, протекающая на границе раздела с участием носителей тока из обеих фаз, в том числе и электронов. Такие реакции с участием электронов называют электрохимическими или электродными реакциями. Реакции, протекающие на анодах, называют также анодными, а реакции, протекающие на катодах — катодными реакциями. На аноде электроны уходят от контактной поверхности в глубь металла, поэтому в анодной реакции должны генерироваться электроны. Аналогичным образом на катоде электроны, поступающие из цепи, должны вступать в реакцию (выводиться из реакционной зоны).

Если, например, через гальваническую цепь (1.23) пропускать ток справа налево, то цинковый электрод будет катодом.

и на его поверхности идет катодная реакция осаждения металлического цинка за счет разряда ионов цинка из раствора



Эта реакция удовлетворяет перечисленным требованиям: ионы цинка и электроны, подходящие с разных сторон к поверхности, удаляются из реакционной зоны. На поверхности графитового электрода — анода — имеет место анодная реакция



в результате которой удаляются ионы Cl^{-} и генерируются электроны.

Реакция отдачи электронов каким-то веществом равносильна его окислению, а присоединения электронов — его восстановлению. В ходе анодной реакции генерируются электроны, а реагент (в нашем примере хлорид-ион) окисляется. В ходе катодной реакции реагент (ион цинка) восстанавливается. Таким образом, анодная реакция всегда является реакцией окисления, а катодная реакция — реакцией восстановления исходных реагентов.

Во всех случаях электродная реакция обеспечивает непрерывность прохождения тока через фазовую границу, «эстафетную» передачу зарядов (тока) от носителей в одной фазе к носителям в другой. В ходе реакции поверхность раздела пересекают, как правило, частицы одного вида — электроны [например, в реакции (1.28)] или ионы [в реакции (1.27)].

В гальванической цепи в целом электрохимические реакции протекают одновременно на аноде и катоде. Так как значение тока в обоих электродах одинаково, то соответствующие электродные реакции между собой связаны — количество электронов, выделяемых в единицу времени на аноде, равно количеству электронов, вступающих за то же время в реакцию на катоде. Электродные реакции, подчиняющиеся такому условию, называют сопряженными реакциями.

Прохождение тока через цепь сопровождается суммарной химической реакцией — токообразующей (токопотребляющей) реакцией, в которой электроны в явном виде уже не фигурируют. В приведенном примере такой реакцией, получающейся суммированием анодной и катодной реакций, является разложение растворенного хлорида цинка



Если гальваническая цепь симметрична, т. е. состоит из двух одинаковых электродов (например, цинковых), то при прохождении тока в целом в цепи не произойдет химической реакции; только внутри цепи будет иметь место перенос отдельных компонентов (в нашем примере — металлического цинка от анода к катоду).

1.5.2. Классификация электродов и электродных реакций

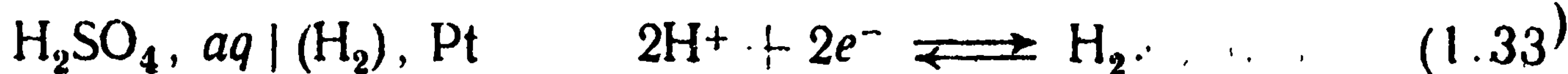
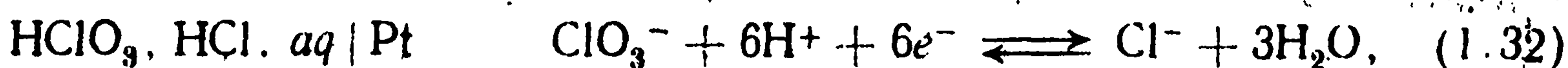
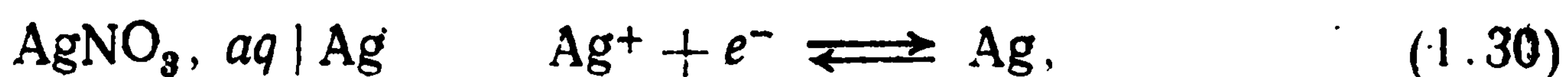
Вид электродных реакций зависит от природы электрода и электролита, а также от внешних условий — температуры, наличия примесей и др. В этих реакциях в качестве реагентов или продуктов могут участвовать: а) вещество, из которого состоит электрод; б) компоненты, входящие в состав электролита; в) посторонние вещества (газы, жидкости, твердые вещества), не входящие в состав электрода или электролита, но имеющие возможность попасть на поверхность электрода или покинуть ее. Поэтому, рассматривая свойства или поведение какого-либо электрода, необходимо указывать не только материал электрода, но и состав всей электродной системы, включающей электрод, электролит и дополнительные вещества, участвующие в реакции, например $\text{ZnCl}_2, \text{aq} | (\text{Cl}_2)$, графит [правый электрод в схеме (1.23)] или в общем виде $\text{Э} | (\text{Y}), \text{М}$ (где Y — дополнительные участники реакции).

Среди веществ, участвующих в электродной реакции, необходимо различать основные реагенты и продукты, степень окисленности которых в ходе реакции изменяется, и вещества, степень окисленности которых не изменяется (например, комплексообразователи).

Рассмотрим на конкретных примерах различные типы электродов и электродных реакций. Хотя примеры относятся к водным растворам, приводимые особенности характерны и для других электролитов. В примерах указан сначала состав электродной системы, затем уравнение катодной реакции. Соответствующая анодная реакция протекает по тому же уравнению справа налево. Особенности анодных реакций далее в тексте указаны в квадратных скобках.

К сожалению, в настоящее время еще нет единой терминологии для обозначения различных типов электродов и реакций. Электроды классифицируют по разным признакам.

Реагирующие и нерасходуемые электроды.



В первом из этих примеров электродный материал (металлическое серебро) химически участвует в электродной реакции; в результате количество его в течение времени увеличивается (уменьшается). Такие электроды называют реагирующими (расходуемыми).

В остальных примерах электродные материалы не участвуют в реакции, а служат для подвода (отвода) электронов. Такие электроды называют нерасходуемыми. Иногда применяемый термин «инертные электроды» неудачен, так как сам электрод отнюдь не инертен, а оказывает сильное каталитическое

воздействие на электродную реакцию. Для реакций, протекающих на таких электродах, широко применяют термины «окислительно-восстановительные реакции» или «редокс-реакции», хотя и они не очень удачны, так как реакции на реагирующих электродах тоже имеют окислительно-восстановительный характер. Реакции типа (1.31), связанные только с переходом одного электрона (реже — с одновременным переходом двух электронов), далее будем называть простейшими редокс-реакциями, а реакции типа (1.32), в которых участвуют и другие компоненты раствора, — сложными редокс-реакциями.

Электроды, на которых выделяются или потребляются газы [например, по реакции (1.33)], называют также газовыми электродами. В условной записи электродной системы реагирующий газ указывают в скобках.

Конкретные виды расходующихся электродов называют по материалу, из которого они состоят, например «серебряный электрод». Нерасходуемые электроды называют либо по электродному материалу, либо по основному компоненту электродной реакции; например, для электрода (1.33) — «платиновый электрод» или «водородный электрод». Ни одно из этих названий полностью не характеризует особенности данного электрода.

Реагирующие электроды с растворимыми и нерастворимыми продуктами реакции (реагентами).



В зависимости от состава электролита металл в ходе анодной реакции либо растворяется, т. е. переходит в раствор в виде ионов [реакция (1.30)], либо образует нерастворимые или малорастворимые соли или оксиды, оседающие в виде новой твердой фазы вблизи поверхности электрода [реакция (1.34)].

Реагирующие металлические электроды с образованием растворимых продуктов называют также электродами первого рода, а с образованием твердых продуктов — электродами второго рода.

Электроды с обратимыми и необратимыми электродными реакциями. Большинство электродных реакций обратимы, т. е. при перемене направления тока могут протекать в обратном направлении*.

Существуют два вида необратимых реакций.

1) Принципиально необратимые реакции или, вернее, реакции, для которых до сих пор не найдены условия, при которых они протекают в обратном направлении. Пример такой реакции — катодное восстановление пероксида водорода



* Следует различать понятия обратимости и обратимости реакций: обратимость реакции означает, что она протекает с минимальными отклонениями от термодинамической равновесности (подробнее см. разд. 3.3).

Пока еще не удалось реализовать процесс образования пероксида водорода путем анодного окисления воды.

2) Реакции, не обрачаемые в данных условиях, из-за отсутствия реагирующих веществ. Так, металлический цинк легко анодно растворяется в растворе серной кислоты [реакция (1.27) справа налево]; но если в этом растворе нет солей цинка, то обратная реакция катодного осаждения цинка не может иметь место.

Простые и полифункциональные электроды. На простых электродах в заданных условиях при прохождении тока протекает одна единственная электродная реакция. На полуфункциональных электродах одновременно протекают две или более реакций. Пример: цинковый электрод в кислом растворе сульфата цинка. При катодном токе на электроде одновременно осаждается металлический цинк [реакция (1.27)] и выделяется водород [реакция (1.33)]. Соотношение парциальных токов этих двух реакций зависит от условий, например от температуры, значения pH, чистоты раствора и т. д. При изменении условий простой электрод может стать полуфункциональным, и наоборот.

1.5.3. Общий вид уравнений реакций

В общем случае уравнения электродных реакций могут быть представлены в виде



где X_j — частицы, участвующие в реакции; ν_j — их стехиометрические коэффициенты.

Индекс (ок) означает, что суммирование распространяется на окисленную форму основного компонента реакции и на вещества, вступающие в реакцию вместе с ней, а индекс (вс) — что оно распространяется на восстановленную форму реагента и на связанные с ней вещества.

По уравнению (1.36) катодная реакция протекает слева направо, а анодная — справа налево. Для катодной реакции все вещества правой части уравнения являются продуктами реакции (индекс «пр»), а левой части — исходными реагентами (индекс «рг»).

В дальнейшем с целью упрощения вида уравнений мы также будем пользоваться двумя вариантами символической записи уравнений реакции

$$\sum \tilde{\nu}_j X_j + ne^- = 0, \quad (1.37)$$

и

$$\sum \bar{\nu}_j X_j \pm ne^- = 0 \quad (1.38)$$

(знак плюс для анодной, знак минус для катодной реакции). В обоих уравнениях суммирование проводится по всем частицам, участвующим в реак-

ции. Стехиометрические коэффициенты \tilde{v}_j в уравнении (1.37) принимают положительные значения для окисленных форм компонентов и для веществ, вступающих в реакцию вместе с ними [$\tilde{v}_{(ок)j} = v_j$] и отрицательные — для восстановленных форм [$\tilde{v}_{(вс)j} = -v_j$]. Коэффициенты \bar{v}_j в уравнении (1.38) положительны для продуктов [$\bar{v}_{(пр)j} = v_j$] и отрицательны для реагентов [$\bar{v}_{(рг)j} = -v_j$]. Значение n всегда положительно.

При написании уравнения электродной реакции должен соблюдаться баланс по зарядам продуктов, реагентов и электронов

$$\sum \tilde{v}_j z_j = n \quad \text{или} \quad \sum \bar{v}_j z_j = \pm n \quad (1.39)$$

(здесь учтено, что заряд электрона отрицателен).

Иногда для сравнительно простых редокс-реакций применяют также условную общую форму записи



где Ox и Red — окисленная и восстановленная формы основного компонента реакции.

Общая токообразующая реакция получается суммированием катодной реакции на одном электроде (индекс 1) и анодной реакции на втором (индекс 2); при этом уравнения этих реакций должны быть записаны в таком виде, чтобы значения n в них были одинаковыми (реакции должны быть сопряженными):

$$\sum_{1, \text{ок}} v_j X_j + \sum_{2, \text{вс}} v_j X_j \rightleftharpoons \sum_{1, \text{вс}} v_j X_j + \sum_{2, \text{ок}} v_j X_j. \quad (1.41)$$

Символические записи уравнения общей реакции имеют следующий вид:

$$\sum_1 \tilde{v}_j X_j = \sum_2 \tilde{v}_j X_j \quad \text{или} \quad \sum \bar{v}_j X_j = 0. \quad (1.42)$$

Для общей токообразующей реакции условие баланса по зарядам продуктов и реагентов записывается в виде

$$\sum_1 \tilde{v}_j z_j = \sum_2 \tilde{v}_j z_j \quad \text{или} \quad \sum \bar{v}_j z_j = 0. \quad (1.43)$$

Для каждого компонента электродной реакции параметр v_j/n (моль) иногда называют химическим эквивалентом компонента в данной реакции, а значение $(v_j/n)M_j$ — эквивалентной массой (см. «химический эквивалент» в разд. 1.3).

1.6. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Число реагентов, участвующих в электродной реакции, связано стехиометрическим соотношением с числом зарядов (электронов), проходящих через цепь. Это обстоятельство лежит в основе законов, установленных М. Фарадеем в 1833—34 гг.

Первый закон Фарадея гласит: при электролизе количество вещества, участвующего в химических превращениях, пропорционально количеству электричества, проходящему через электролит.

Второй закон Фарадея гласит: масса различных веществ, выделяемых или растворяемых одним и тем же количеством электричества, пропорциональна их химическим эквивалентам.

В честь открывателя этих законов количество электричества,

соответствующее превращению одного химического эквивалента вещества, получило название числа Фарадея.

Для превращения одного моля вещества j требуется заряд nF/v_j . Если через электрод пропустить заряд Q , то количество образовавшегося или прореагировавшего вещества Δn_j

$$\Delta n_j = \bar{v}_j Q / (nF). \quad (1.44)$$

Эта запись объединяет оба закона Фарадея.

Так как общее количество превращаемого вещества пропорционально количеству электричества, удельная скорость реакции v_j — количество вещества j , превращаемого в единицу времени на единице площади поверхности электрода, — пропорциональна плотности тока i

$$v_j \equiv (1/S) dn_j/dt = \bar{v}_j i / (nF). \quad (1.45)$$

По этой причине удельную скорость электродных реакций часто выражают в электрических единицах плотности тока.

Законы Фарадея для стационарных токов абсолютно строгие. На этих законах основывается очень точный метод измерения количества электричества путем измерения массы или объема реагирующего или выделяющегося вещества (кулонометрия). Раньше с помощью законов Фарадея определяли единицу силы тока — Международный ампер — как силу неизменяющегося тока, который, проходя через водный раствор нитрата серебра, отлагает на катоде 1,111800 мг серебра в секунду (в настоящее время в системе СИ дается другое определение ампера).

Отступления от законов Фарадея могут наблюдаться при прохождении нестационарных токов, когда заряды, вместо участия в электродных реакциях, накапливаются в отдельных участках цепи (вблизи межфазных границ). Такие нестационарные токи называют также «нефарадеевскими».

Кажущееся отступление от законов Фарадея наблюдается на полифункциональных электродах, если не учитывать совокупности всех протекающих реакций.

1.7. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

При прохождении тока через гальваническую цепь должен соблюдаться баланс не только по зарядам, но и по реагирующим веществам. Поэтому эти вещества должны подводиться к поверхности электрода (или отводиться от нее) с такой же скоростью, с которой они вступают в реакцию или образуются в ходе реакции.

С учетом уравнения (1.45) условие баланса по веществу для компонента j может быть представлено в виде

$$J_j = \bar{v}_j i / (nF). \quad (1.46)$$

Значение J_j , определяемое этим уравнением, — плотность стехиометрически необходимого потока вещества j в электро-

лите при протекании электродной реакции в стационарных условиях.

В то же время плотность потока миграции с учетом уравнений (1.9), (1.11) и (1.13) может быть представлена в виде

$$J_{m,j} = t_j i / (z_j F). \quad (1.47)$$

Значения потоков, вычисляемые по этим двум уравнениям, существенно отличаются друг от друга. Таким образом, возникает кажущееся противоречие между требованиями баланса по зарядам и по веществам. Оно особенно наглядно проявляется в двух случаях:

1) для ионов, не принимающих участия в реакции: согласно уравнению (1.46) не требуется их переноса, так как $\bar{v}_j = 0$, а согласно уравнению (1.47) они переносятся;

2) для реагирующих нейтральных молекул: согласно уравнению (1.46) они должны переноситься, но согласно уравнению (1.47) не переносятся, так как для них $t_j/z_j = 0$ [ср. уравнения (1.13) и (1.8)].

В реальных условиях баланс при прохождении тока обеспечивается за счет дополнительных видов переноса вещества в электролите — диффузии и конвекции. Первоначальный разбаланс скоростей миграции и реакции вызывает изменение концентраций компонентов вблизи поверхности электродов и установление концентрационных градиентов. В результате для каждого компонента возникает диффузионный поток $J_{d,j}$. Кроме того, в жидких электролитах почти всегда возникают гидродинамические потоки жидкости, вызывающие конвективные потоки растворенных компонентов реакции $J_{kv,j}$. В отличие от миграционных потоков, в диффузионных и конвективных потоках участвуют и незаряженные компоненты реакции. Плотность общего потока J_j частиц j — алгебраическая (векторная) сумма плотностей всех отдельных видов потоков:

$$J_j = J_{m,j} + J_{d,j} + J_{kv,j}. \quad (1.48)$$

Отмеченное выше противоречие является кажущимся, так как в уравнение (1.46) для стехиометрически необходимого потока входит значение плотности общего потока, а в уравнение (1.47) — значение только миграционной составляющей. В стационарном состоянии всегда устанавливаются такие значения потоков диффузии и конвекции, которые обеспечивают баланс по веществам.

Подробнее эти вопросы будут рассмотрены в гл. 4. Без учета этих дополнительных явлений картина прохождения тока через гальваническую цепь не будет полной.

1.8. СИСТЕМА ЗНАКОВ ДЛЯ ТОКА И ПОТОКОВ

При расчете общего потока по уравнению (1.48) возникают трудности, так как разные виды потоков могут быть направлены в разные стороны. Потоки миграции катионов всегда на-

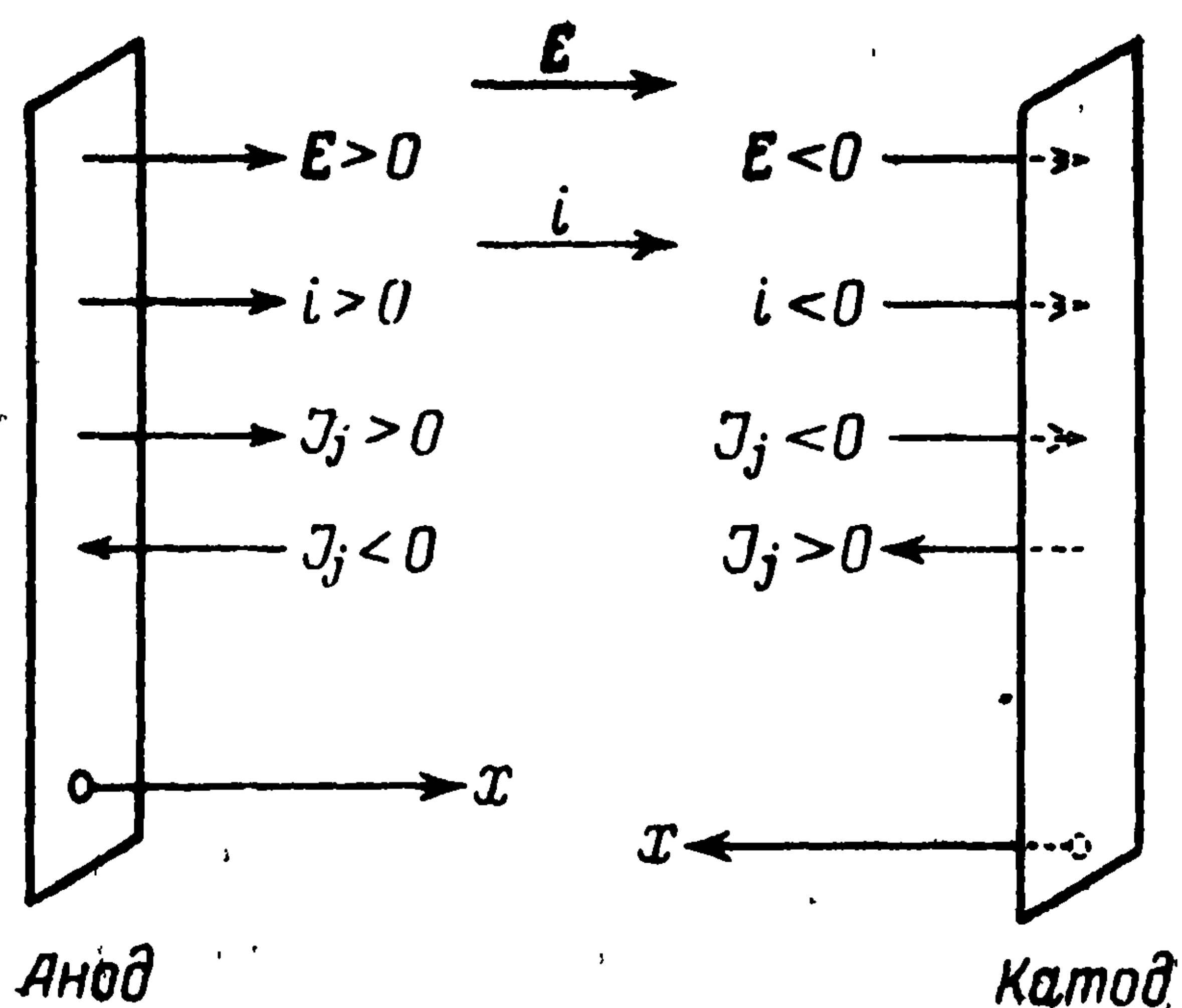


Рис. 1.5. Знаки тока и потоков от (к) поверхности электродов

правлены к катоду, а потоки анионов — к аноду. В то же время общие потоки реагирующих веществ всегда направлены в сторону соответствующего электрода, а потоки продуктов — от поверхности электрода.

Для учета этих явлений в электрохимии применяют определенную систему знаков.

Для каждого из электродов (анода и катода) вводят свою систему координат x , направленную от поверхности электрода ($x=0$) в глубь электролита, в сторону второго электрода (рис. 1.5). Поток от каждого электрода в сторону возрастающих значений x (например, общий поток продуктов реакции) считают положительным, а поток к поверхности электрода — отрицательным. Точно так же анодный ток считают положительным, а катодный ток — отрицательным. Напряженность электростатического поля у анода положительна, у катода — отрицательна.

При использовании этой системы большинство ранее выведенных уравнений сохраняют свой вид как для анода, так и для катода. Несколько уточняется вид уравнения для баланса по веществу — вместо уравнения (1.46) необходимо использовать уравнение

$$J_j = \bar{v}_j |i| / (nF). \quad (1.49)$$

Здесь учитывается то обстоятельство, что суммарный поток продуктов реакции (для которых $\bar{v}_j > 0$) положителен и для анода, и для катода. Поэтому в уравнении фигурирует модуль плотности тока, а не сама плотность тока, которая для катода отрицательна. Точно так же во многие другие уравнения, являющиеся следствием уравнения баланса и подробно разбираемые в гл. 4, входят значения $|i|$ вместо i , что дает возможность использовать одинаковые уравнения для анода и для катода.

В принятой системе обозначений и знаков справедливо тождество

$$\bar{v}_j |i| \equiv \tilde{v}_j i. \quad (1.50)$$

Так, для катодной реакции ($i < 0$) реагентом ($\bar{v}_j < 0$) является окислитель ($\tilde{v}_j > 0$). Такая замена может быть, в частности, сделана в уравнении баланса (1.49).

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И ПОТЕНЦИАЛЫ

В электростатике рассматривают взаимодействия идеализированных электрических зарядов. Электрохимия имеет дело с реальными заряженными частицами, обладающими как электростатическими, так и химическими свойствами. Для более четкого разграничения этих свойств напомним вкратце некоторые положения электростатики.

Электростатическое поле может быть описано с помощью электростатического потенциала ψ или векторного параметра — напряженности поля E , равного отрицательному градиенту потенциала

$$E = -\text{grad } \psi. \quad (2.1)$$

Направление вектора в разных точках часто изображают с помощью силовых линий. В случае линейного поля, т. е. при параллельном расположении силовых линий вдоль оси x (одномерная задача), градиент потенциала равен $d\psi/dx$. Если поле нелинейно, то градиент равен $d\psi/dx + d\psi/dy + d\psi/dz$; можно использовать и другие системы координат, наиболее удобно описывающие систему, например сферические или цилиндрические.

Разность потенциалов $\Delta\psi^{(B,A)} \equiv \psi(B) - \psi(A)$ между двумя точками A и B определяют как отношение работы w_e , совершаемой внешними силами при переносе электрического заряда $Q_{\text{пр}}$ — пробного заряда — от A к B , к значению этого заряда:

$$\Delta\psi^{(B,A)} = w_e/Q_{\text{пр}}. \quad (2.2)$$

При этом предполагается, что сам пробный заряд мал и не искажает поле (расположение остальных зарядов) и что работа переноса связана с преодолением только электростатических сил, а не других, например химических, сил, т. е. что заряд идеален.

С помощью уравнения (2.2) определяют только разность потенциалов двух точек. Понятие потенциала отдельной (изолированной) точки неопределенно и приобретает смысл только тогда, когда оно отнесено к потенциалу другой точки, выбранной в качестве точки отсчета.

Часто пользуются понятиями поверхностных (двухмерных) или объемных (трехмерных) зарядов. При этом считают, что заряд непрерывно распределен («размазан») вдоль поверхности с площадью S или в объеме V . Эти заряды характеризуются значениями соответственно поверхностной $Q_s = dQ/dS$ или объемной $Q_v = dQ/dV$ плотности заряда, которые могут быть либо постоянными, либо меняться от точки к точке.

В самом общем виде связь между распределением потенциала и распределением объемной плотности зарядов в пространстве выражается дифференциальным уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\psi = -Q_v/(\epsilon_0\epsilon), \quad (2.3)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа (в декартовой системе координат $\nabla^2 \equiv d^2/dx^2 + d^2/dy^2 + d^2/dz^2$); $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость рассматриваемой среды.

Для интегрирования этого уравнения, кроме функциональной зависимости плотности зарядов от координат, должны быть заданы еще граничные условия.

В некоторых частных случаях решения этого уравнения принимают простой вид. На рис. 2.1 изображен характер пространственного распределения модуля напряженности E и потенциала ψ для ряда характерных конфигураций электрических зарядов (положительных).

Точечный заряд Q . Согласно закону Кулона

$$|E| = Q/(4\pi\epsilon_0 r^2), \quad \psi = \psi^\circ + Q/(4\pi\epsilon_0 r), \quad (2.4)$$

где r — расстояние от точечного заряда; ψ° — потенциал точки отсчета, находящейся при $r \rightarrow \infty$; условно считают $\psi^\circ = 0$.

Равномерно заряженная плоскость с плотностью зарядов Q_S . На малых расстояниях x по сравнению с размерами плоскости (т. е. для плоскости «бесконечных» размеров) напряженность постоянна и не зависит от расстояния x от нее. Точку отсчета ($\psi^\circ = 0$) удобно располагать на самой плоскости ($x = 0$). В этом случае

$$|E| = Q_S/(2\epsilon_0\epsilon), \quad \psi = -[Q_S/(2\epsilon_0\epsilon)]x. \quad (2.5)$$

Двойной электрический слой (д. э. с.) состоит из двух параллельных плоскостей, расположенных на расстоянии δ друг от друга и имеющих одинаковые по значению, но противоположные по знаку плотности зарядов Q_S . Электрические поля обеих плоскостей накладываются друг на друга. В зазоре между ними результирующая напряженность равна $Q_S/(\epsilon_0\epsilon)$. Вне пределов д. э. с. обе составляющие напряженности компенсируют друг друга и результирующая напряженность равна нулю. Таким образом, д. э. с. не создает электрического поля в окружающем пространстве, но разделяет его на две зоны, внутри каждой из которых потенциал постоянен. При переходе через д. э. с. из одной зоны в другую потенциал меняется, и между этими зонами возникает разность («скачок») потенциала

$$|\Delta\psi| = |E|\delta = Q_S\delta/(\epsilon_0\epsilon) = Q_S/C_{дс} \quad (2.6)$$

(формула электростатического конденсатора). Здесь параметр $C_{дс} \equiv \epsilon_0\epsilon/\delta$ — удельная электрическая емкость д. э. с. на единицу площади поверхности («емкость д. э. с.», $\Phi/\text{м}^2$).

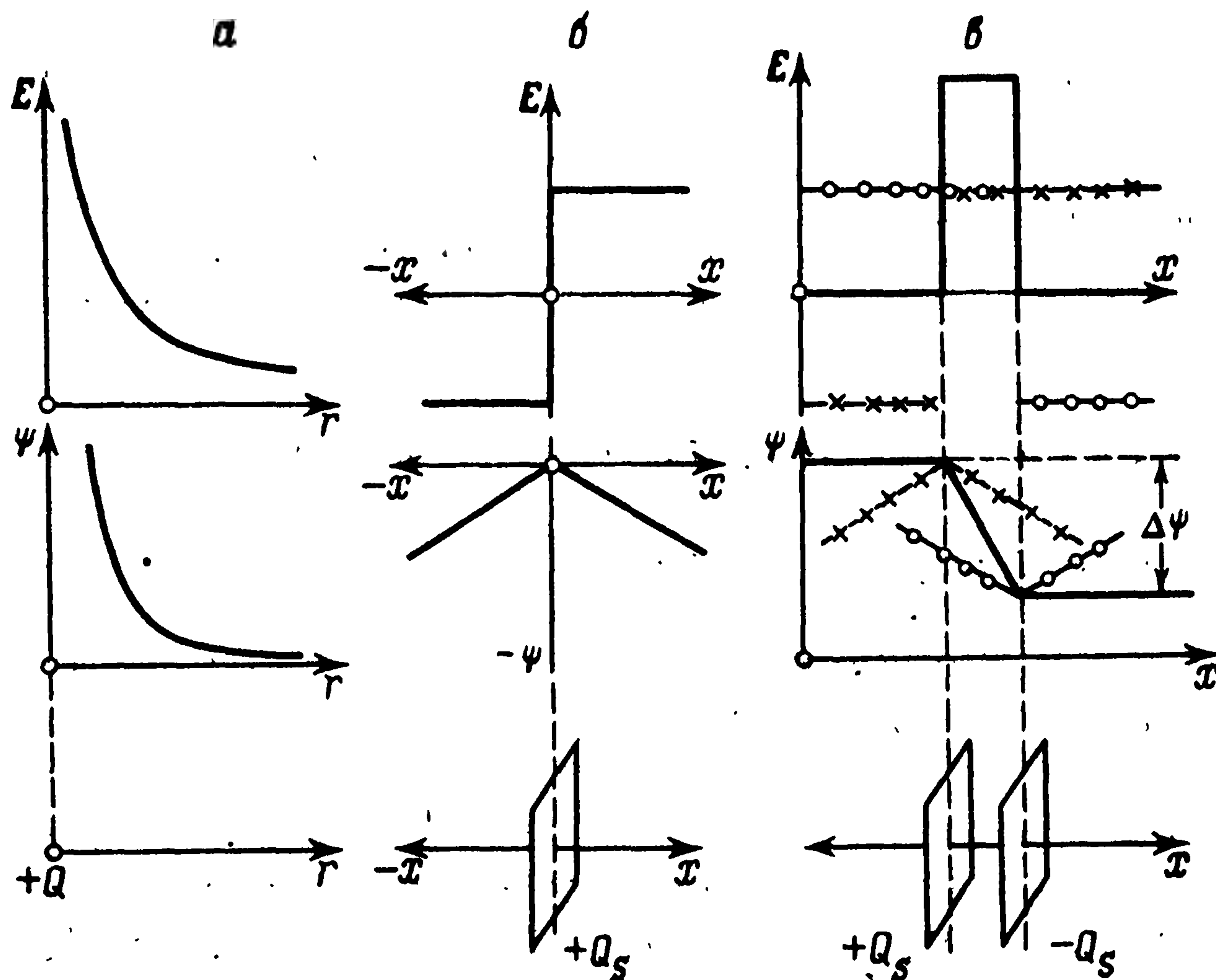


Рис. 2.1. Распределение модуля напряженности и потенциала электростатического поля:

a — точечный заряд (положительный); $б$ — равномерно заряженная (положительно) плоскость; $в$ — двойной электрический слой (X — для положительно заряженной, O — для отрицательно заряженной обкладки, — для д. э. с. в целом)

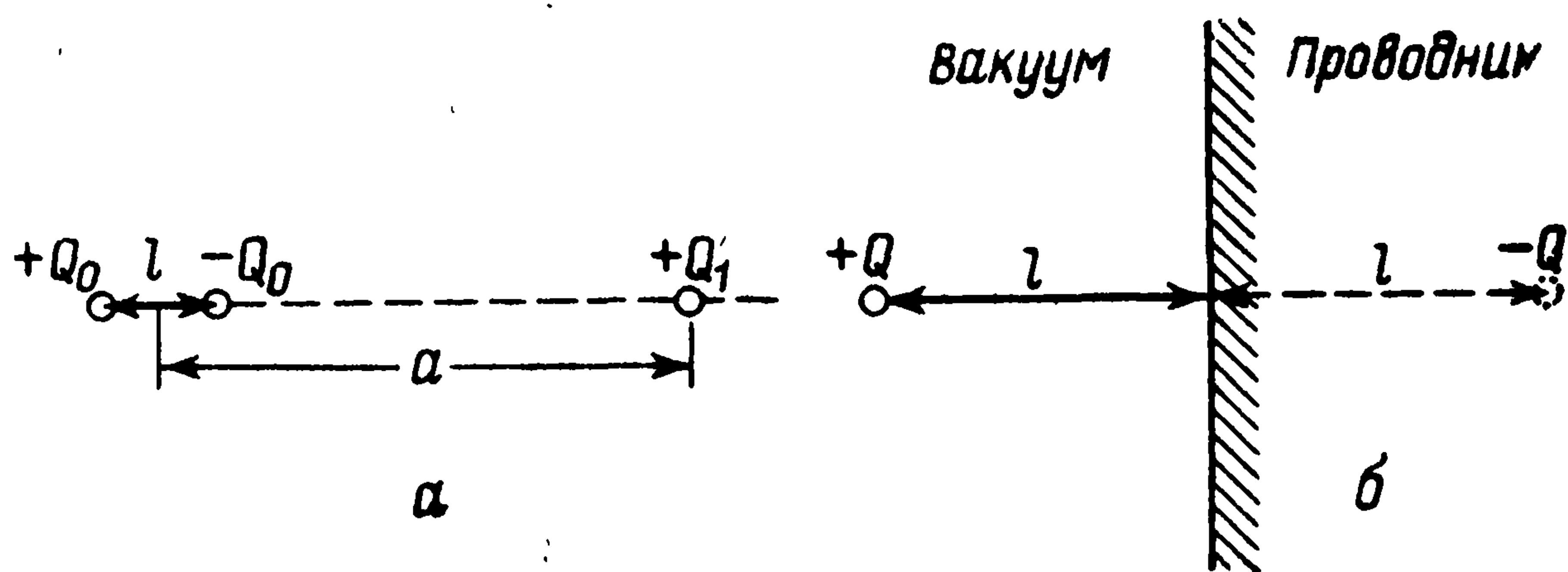


Рис. 2.2. Взаимодействие точечного заряда и диполя (а) и изображение точечного заряда вблизи поверхности проводника (б)

Электрическое поле в проводниках. В отсутствие электрического тока напряженность во всех точках внутри проводника равна нулю и потенциал постоянен. При прохождении тока устанавливается электростатическое («омическое») поле, которое обеспечивает необходимую скорость миграции свободных зарядов. Если проводник в целом заряжен, то эти избыточные заряды вытесняются силами взаимного отталкивания к поверхности проводника.

Взаимодействие заряд — диполь. Взаимодействие точечного заряда Q_1 и электрического диполя $\mu_0 = Q_0 l$ (в целом незаряженного) зависит от их расстояния a и взаимной ориентации. Если они расположены вдоль прямой линии и диполь повернут противоположным по знаку зарядом в сторону точечного заряда (рис. 2.2, а), то между ними возникает сила притяжения. При $a \gg l$ согласно закону Кулона имеем

$$f \approx Q_1 \mu_0 / (2\pi \epsilon_0 \epsilon a^3). \quad (2.7)$$

Силы изображения. Если вблизи поверхности незаряженного проводника поместить внешний заряд, то он начнет воздействовать на свободные заряды проводника, отталкивая заряды одного знака и (или) притягивая заряды другого.

Вблизи точки расположения внешнего заряда появится индуцированный заряд противоположного знака и в системе в целом возникнет сила притяжения. Эта сила по значению равна силе, которая действовала бы между внешним зарядом и его «зеркальным изображением», т. е. зарядом одинакового значения, но другого знака, находящегося внутри проводника на таком же расстоянии от поверхности (рис. 2.2, б). Отсюда силы такого типа получили название сил изображения. Для элементарного заряда Q^0 сила изображения на расстоянии 10^{-6} м соответствует разности потенциалов около 1 мВ.

2.2. МЕЖФАЗНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ГАЛЬВАНИ-ПОТЕНЦИАЛЫ)

2.2.1. Контакт двух металлов

Между двумя изолированными друг от друга кусками металла может устанавливаться произвольная разность потенциала; ее значение зависит от случайного накопления избыточных зарядов на их поверхности. Если привести эти металлы в соприкосновение, то заряды перераспределятся и потенциалы выравняются. В случае одинаковой природы металлов выравнивание будет полным; если же природа их различна, то на границе установится определенная разность потенциалов, зависящая от природы проводников. Эту разность потенциалов $\varphi_g^{(2,1)} = \psi^{(2)} - \psi^{(1)}$ между любой точкой первого и любой точкой второго ме-

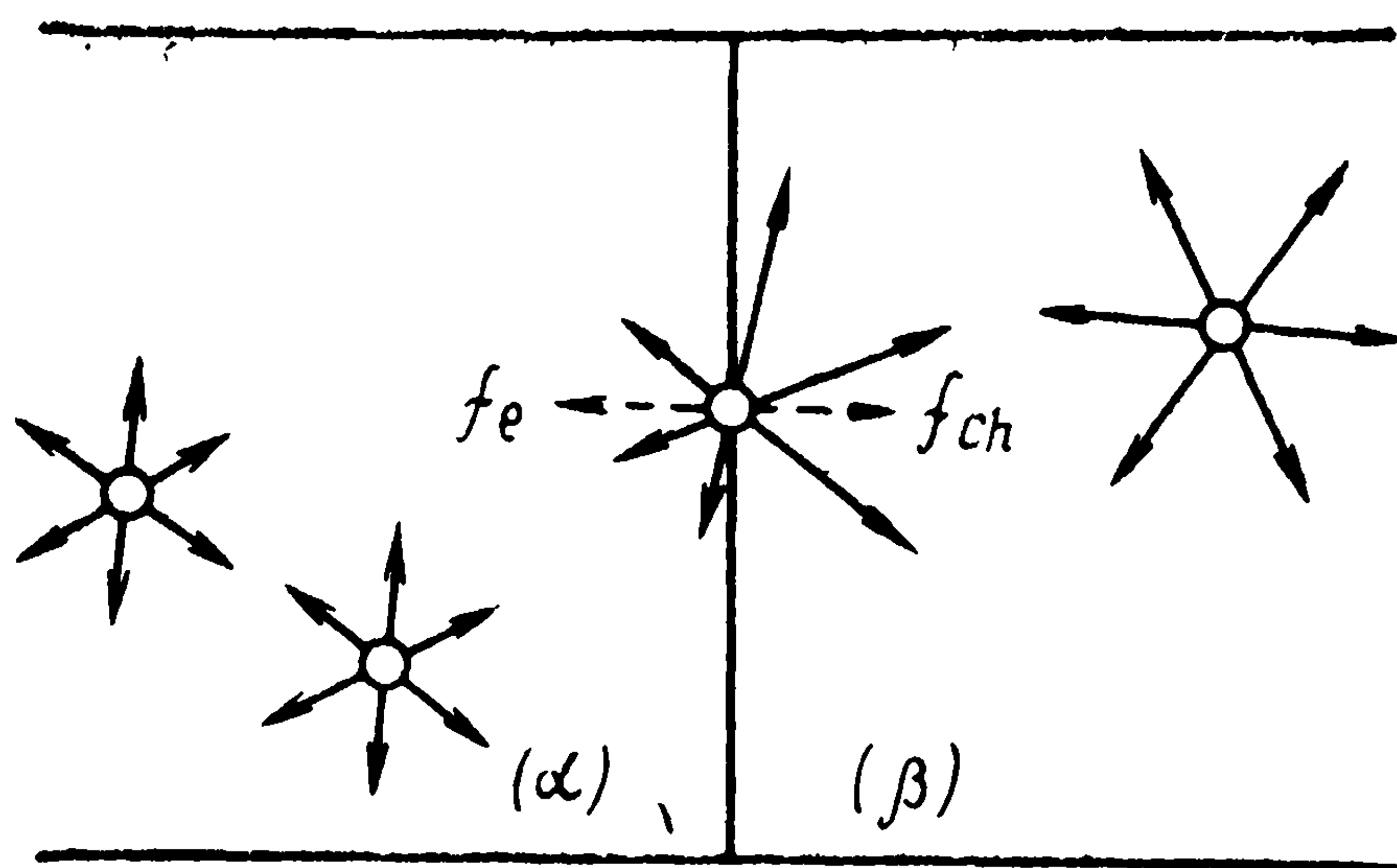


Рис. 2.3. Силы, действующие на заряженные частицы вблизи границы фаз (α) и (β)

талла называют гальвани-потенциалом данной границы (также межфазным потенциалом или внутренней контактной разностью потенциалов). Знак гальвани-

потенциала зависит от условного расположения фаз, т. е. $\varphi_g^{(2,1)} = -\varphi_g^{(1,2)}$.

Появление гальвани-потенциала вызвано различием химических сил, действующих в поверхностном слое на электроны со стороны каждого из металлов (рис. 2.3). Односторонне направленная равнодействующая этих сил f_{ch} вызывает переход электронов из одного металла в другой. В результате один металл заряжается отрицательно, а другой из-за недостатка электронов положительно. Избыточные заряды накапливаются вблизи поверхности раздела и образуют д.э.с. Возникающее в пределах этого слоя поле задерживает дальнейший переход электронов. В конце концов устанавливается равновесное состояние, при котором электрическая сила в д.э.с. f_e полностью уравнивает действие химических сил.

Химическое взаимодействие носителей зарядов j (здесь — электронов) с окружающей средой можно охарактеризовать также и значением химического потенциала μ_j — потенциальной энергии данных частиц. Аналогично разности электростатических потенциалов, разность химических потенциалов в двух средах определяется как отношение работы переноса против химических сил w_{ch} к количеству n_j переносимых частиц:

$$\Delta\mu_j = w_{ch}/n_j \quad (2.8)$$

(химический потенциал относят к одному молю вещества, поэтому значения n_j выражают в молях; более строгое определение химического потенциала будет дано в гл. 3). Общая потенциальная энергия заряженных частиц $\bar{\mu}_j$, отнесенная к одному молю (с зарядом $z_j F$), складывается из химической и электростатической составляющих:

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \psi; \quad (2.9)$$

ее называют электрохимическим потенциалом данных частиц.

Условие равновесия заряженных частиц на границе контакта двух проводников можно сформулировать как равенство их электрохимических потенциалов в обеих фазах

$$\bar{\mu}_j^{(1)} = \bar{\mu}_j^{(2)} \quad (2.10)$$

(суммарная работа перехода $w_e + w_{ch}$ равна нулю). Из этого равенства с учетом уравнения (2.9) значение гальвани-потен-

циала, устанавливающееся при равновесии, будет составлять

$$\varphi_g \equiv \Delta\psi = - \Delta\mu_j / (z_j F). \quad (2.11)$$

Из уравнения (2.11) следует, что равновесный гальвани-потенциал зависит только от природы обеих фаз (их объемных свойств, определяющих значение μ_i), но не от состояния межфазной границы (ее протяженности, наличия на ней загрязнений и т. д.).

2.2.2. Контакт металла с электролитом

Гальвани-потенциал возникает и на границе контакта между другими типами проводников. Гальвани-потенциал на границе электрода с электролитом записывают в виде $\varphi_g^{(M,\Theta)} = \psi^{(M)} - \psi^{(\Theta)}$, т. е. как потенциал электрода (металла) по отношению к потенциалу электролита. Выражение «сдвиг потенциала электрода в положительную сторону» означает, что потенциал электрода становится более положителен или менее отрицателен по сравнению с потенциалом электролита.

Общая картина установления гальвани-потенциала во всех случаях близка, но на контактной поверхности металл/электролит наблюдаются особенности. Переход заряженной частицы — электрона или иона — через контактную границу связан с протеканием электродной реакции, в которой могут участвовать и другие частицы. Состоянию равновесия отвечает равновесие для всей реакции, а не только для частиц одного вида, переходящих через границу. Поэтому в уравнении (2.11) должны фигурировать химические потенциалы всех компонентов реакции (подробнее см. гл. 3).

Если на данной границе раздела в зависимости от внешних условий возможно протекание различных электродных реакций и установление различных равновесий, то гальвани-потенциал принимает разные значения. В каждом случае он определяется природой устанавливающегося равновесия. Если, например, погрузить платиновый электрод в раствор серной кислоты, то при продувании через раствор водорода на электроде установится равновесие реакции окисления — восстановления водорода [реакция (1.33)], а при введении в раствор ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} — равновесие окисления — восстановления этих ионов [реакция (1.31)]. В этих двух случаях значение гальвани-потенциала между платиной и раствором будет различным. Таким образом, гальвани-потенциал между металлом и электролитом определяется природой электродной реакции, протекающей на границе раздела между ними.

2.2.3. Невозможность определения гальвани-потенциала

Значение гальвани-потенциала между двумя разнородными проводниками не может быть измерено никакими средствами. Действительно, способы измерения, основанные на определении силы, действующей на пробный заряд, не применимы, так как

измеряемые значения искажены химическими силами. То же относится к определению работы переноса. Присоединение любого измерительного устройства — вольтметра, потенциометра и т. д. — связано с образованием еще по крайней мере одной контактной границы, гальвани-потенциал которой складывается с измеряемой величиной.

Таким образом, принципиально может быть измерена разность потенциалов только между точками, находящимися в одной и той же (по природе) фазе.

На современном этапе развития науки гальвани-потенциал также не может быть достаточно точно вычислен теоретически [например, с помощью уравнения (2.11)], так как совокупность всех химических сил, действующих на заряженные частицы, а также их химические потенциалы пока не поддаются количественному расчету. В случае металлов химический потенциал электронов соответствует значению энергии Ферми. Однако теоретический расчет этого значения по уравнению (1.14) очень неточен и не может служить основой для расчета гальвани-потенциалов.

Хотя значение гальвани-потенциала на отдельной границе контакта разнородных фаз не может быть определено, реальное существование этих потенциалов и физические причины их возникновения не вызывают сомнения. В электрохимии большую роль играют суммарные значения гальвани-потенциалов нескольких границ раздела, которые могут быть измерены или вычислены (см. разд. 2.3).

2.2.4. Токи обмена

Равновесия на границе раздела проводящих фаз являются динамическими: ежесекундно определенное количество зарядов переходит границу в одну сторону и такое же количество — в другую. Таким образом, хотя общий ток равен нулю, через границу постоянно проходят парциальные токи в обоих направлениях и наблюдается постоянный обмен заряженными частицами между обеими фазами.

При контакте электронного проводника с электролитом обмен связан с постоянным протеканием анодных и катодных парциальных реакций. Следовательно, равновесие электродной реакции может устанавливаться только в случае, если реакция обратима.

Скорость обмена, выраженную в электрических единицах, называют током обмена I^0 или соответственно плотностью тока обмена i^0 . Парциальные плотности тока в анодную и катодную сторону обозначают \vec{i} и \overleftarrow{i} (в соответствии с описанной в разд. 1.8 системой знаков значение \overleftarrow{i} отрицательно). Условие равновесия можно записать в виде

$$\vec{i} + \overleftarrow{i} = 0 \quad \text{или} \quad \vec{i} = |\overleftarrow{i}| = i^0. \quad (2.12)$$

Значения токов обмена для разных электродов (реакций) колеблются в широких пределах. Чем они больше (чем легче заряды переходят через границу), тем легче устанавливается равновесный гальвани-потенциал и тем выше его устойчивость по отношению к внешним воздействиям. Электродные реакции (электроды), для которых легко устанавливается равновесие, называют термодинамически обратимыми реакциями (электродами). Малое значение тока обмена указывает на затрудненность протекания электродной реакции.

2.2.5. Двойной электрический слой на межфазной границе

Как уже отмечалось выше, установление гальвани-потенциала между двумя фазами вызвано образованием на межфазной границе двойного электрического слоя. Особенность этого д.э.с. — очень малое (молекулярное) расстояние между его обкладками: от 0,1 до 0,4 нм. Вследствие этого емкость д.э.с. очень велика — около 0,2 Ф/м².

2.3. НАПРЯЖЕНИЕ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ

2.3.1. Металлические цепи

В отсутствие тока, когда потенциал внутри каждого проводника постоянен, разность потенциалов между крайними звеньями разомкнутой цепи проводников равна алгебраической сумме всех гальвани-потенциалов на отдельных межфазных границах, например

$$\psi^{(3)} - \psi^{(1)} = \varphi_g^{(3,2)} + \varphi_g^{(2,1)}. \quad (2.13)$$

Как и в случае отдельного гальвани-потенциала, для неправильно разомкнутой цепи этот параметр не может быть ни измерен, ни вычислен. Если же цепь разомкнута правильно, то отпадает указанное в разд. 2.2 препятствие — разность потенциалов между одинаковыми крайними звеньями может быть измерена. Этот параметр

$$\varepsilon \equiv \psi^{(1')} - \psi^{(1)} = \varphi_g^{(1,3)} + \varphi_g^{(3,2)} + \varphi_g^{(2,1)} \quad (2.14)$$

называют напряжением разомкнутой цепи (н.р.ц.). Если на всех межфазных границах устанавливается равновесие, то при-

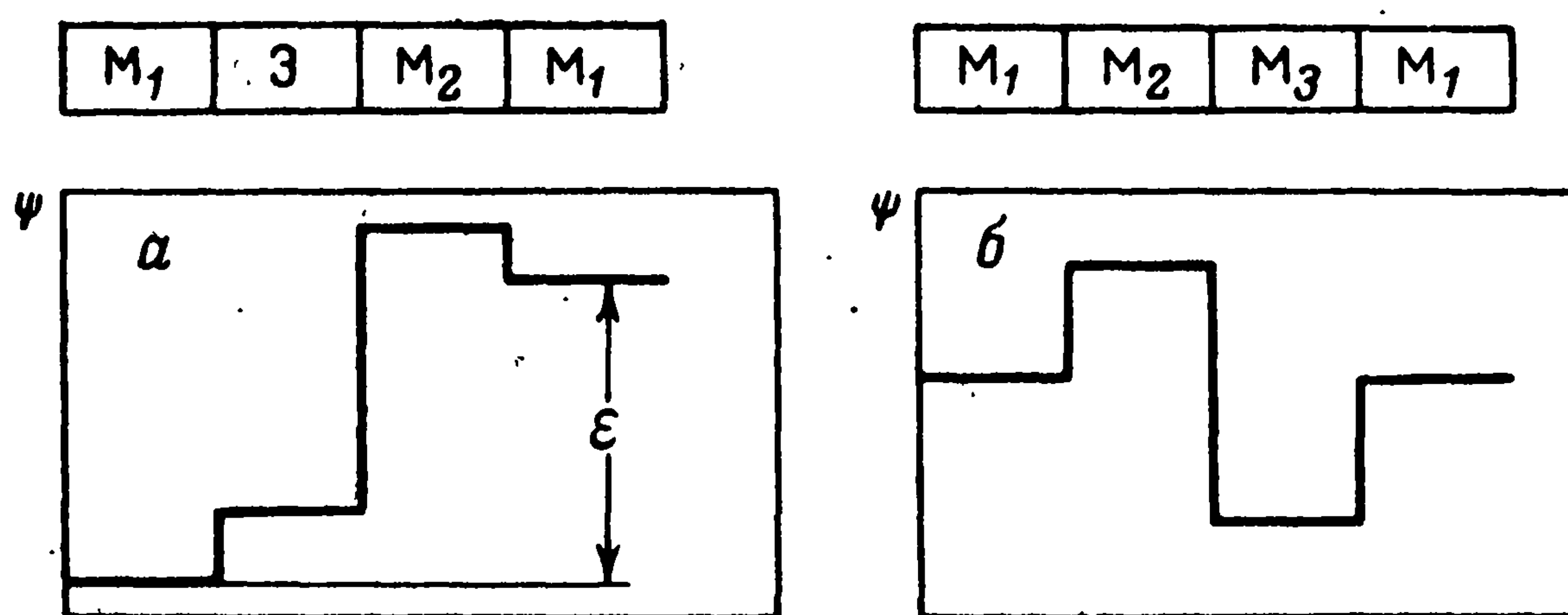


Рис. 2.4. Распределение потенциала в правильно разомкнутой цепи проводников:

a — гальваническая цепь; b — цепь из разных металлов

меняют также термин «электродвижущая сила» (э. д. с.). Отдельные составляющие правой части этого уравнения остаются неизмеримыми.

Значения н. р. ц. для цепи, состоящей только из металлов или других электронных проводников, находящихся при одинаковой температуре и вне поля воздействия внешних сил, всегда равны нулю — закон А. Вольта (рис. 2.4, б). Действительно, гальвани-потенциал на любой границе определяется разностью химических потенциалов электрона $\varphi_g = \Delta\mu_e/F$ (для электронов $z_e = -1$). Если подставить эти выражения в уравнение (2.14), то значения μ_e в промежуточных фазах сократятся и получится выражение $\varepsilon = [\mu_e^{(1')} - \mu_e^{(1)}]/F$. Поскольку крайние звенья имеют одинаковую природу, химический потенциал в них одинаков и н. р. ц. равно нулю.

Из закона Вольта следует:

$$\varphi_g^{(n,1)} = -\varphi_g^{(1,n)} = \varphi_g^{(n,n-1)} + \dots + \varphi_g^{(3,2)} + \varphi_g^{(2,1)}. \quad (2.15)$$

Таким образом, промежуточное включение металлических проводников 2, 3, ..., $n-1$ между проводниками 1 и n не сказывается на разности потенциалов между ними.

2.3.2. Гальванические цепи

Для гальванической цепи значение н. р. ц. в общем случае не равно нулю. В отличие от металлической цепи, в гальванической ток в разных звеньях переносится разными носителями — электронами и ионами. Поэтому при подстановке в уравнение (2.14) химические потенциалы носителей в промежуточных звеньях не сокращаются.

Понятие н. р. ц. гальванической цепи относят всегда к правильно разомкнутой цепи, например для цепи, состоящей из цинкового и графитового электродов и раствора ZnCl_2 [схема (1.23)] — к одному из вариантов



Из закона Вольта следует, что природа крайнего проводника не сказывается на значении н. р. ц., так что это значение одинаково для всех перечисленных вариантов. Поэтому в условную запись цепи концевые звенья, не контактирующие с раствором, обычно не включают.

Наличие н. р. ц. гальванической цепи указывает, что потенциал одного из электродов положительнее потенциала другого («положительный» и «отрицательный» электроды). В условной записи цепи отрицательный электрод располагают слева, положительный — справа.

Для гальванической цепи без переноса (1.25) значение н. р. ц. представляют в виде (рис. 2.4, а)

$$\varepsilon = \varphi_g^{(M_2, \mathcal{E})} - \varphi_g^{(M_1, \mathcal{E})} + \varphi_g^{(M_1, M_2)} \quad (2.17)$$

Если цепь симметрична, т. е. состоит из двух одинаковых электродов, то значение н. р. ц. равно нулю.

В случае цепи с переносом (1.26) значение н. р. ц. включает еще межэлектrolитный потенциал

$$\varepsilon = \varphi_g^{(M_2, \mathcal{E}_2)} - \varphi_g^{(M_1, \mathcal{E}_1)} + \varphi_g^{(M_1, M_2)} + \varphi_g^{(\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_1)} \quad (2.18)$$

На границе двух разных электролитов из-за возможного диффузионного переноса ионов истинное равновесие не устанавливается. Поэтому в термодинамических расчетах, связанных с такими цепями, часто пользуются значением скорректированного н. р. ц. ε^*

$$\varepsilon^* = \varepsilon - \varphi_g^{(\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_1)} \quad (2.19)$$

которое соответствует значению н. р. ц. той же цепи, но в отсутствие межэлектrolитного потенциала. Для двух электролитов с близкими химическими свойствами (например, для двух разных растворов в одном и том же растворителе) можно с некоторым приближением рассчитать значение межэлектrolитного потенциала (см. гл. 5). Существует также экспериментальный способ снижения значения этого потенциала. Таким образом, приближенное значение ε^* может быть либо вычислено, либо непосредственно измерено. Однако, как правило, точность определения этого параметра не очень высока.

В рассматриваемом случае цепь с переносом изображают

$$M_1 | \mathcal{E}_1 :: \mathcal{E}_2 | M_2 | M_1, \quad (2.20)$$

где сдвоенные пунктирные вертикальные черты — символ границы двух электролитов с элиминированным (расчетно или на опыте) межэлектrolитным потенциалом.

Если химическая природа обоих контактирующих электролитов различна (например, два раствора в разных растворителях), то значения межэлектrolитного потенциала и скорректированного н. р. ц. не могут быть ни вычислены, ни измерены.

2.3.3. Два направления тока через гальваническую ячейку

Возможны два направления прохождения тока через гальваническую ячейку — естественное и вынужденное. Если замкнуть ячейку с помощью электронных проводников, то ток по внешнему участку цепи потечет от положительного электрода ячейки к отрицательному, а внутри ячейки — от отрицательного к положительному (рис. 2.5, а). В этом случае ток возникает из-за собственного напряжения ячейки, т. е. она будет действовать как химический источник тока. Если же во внешней

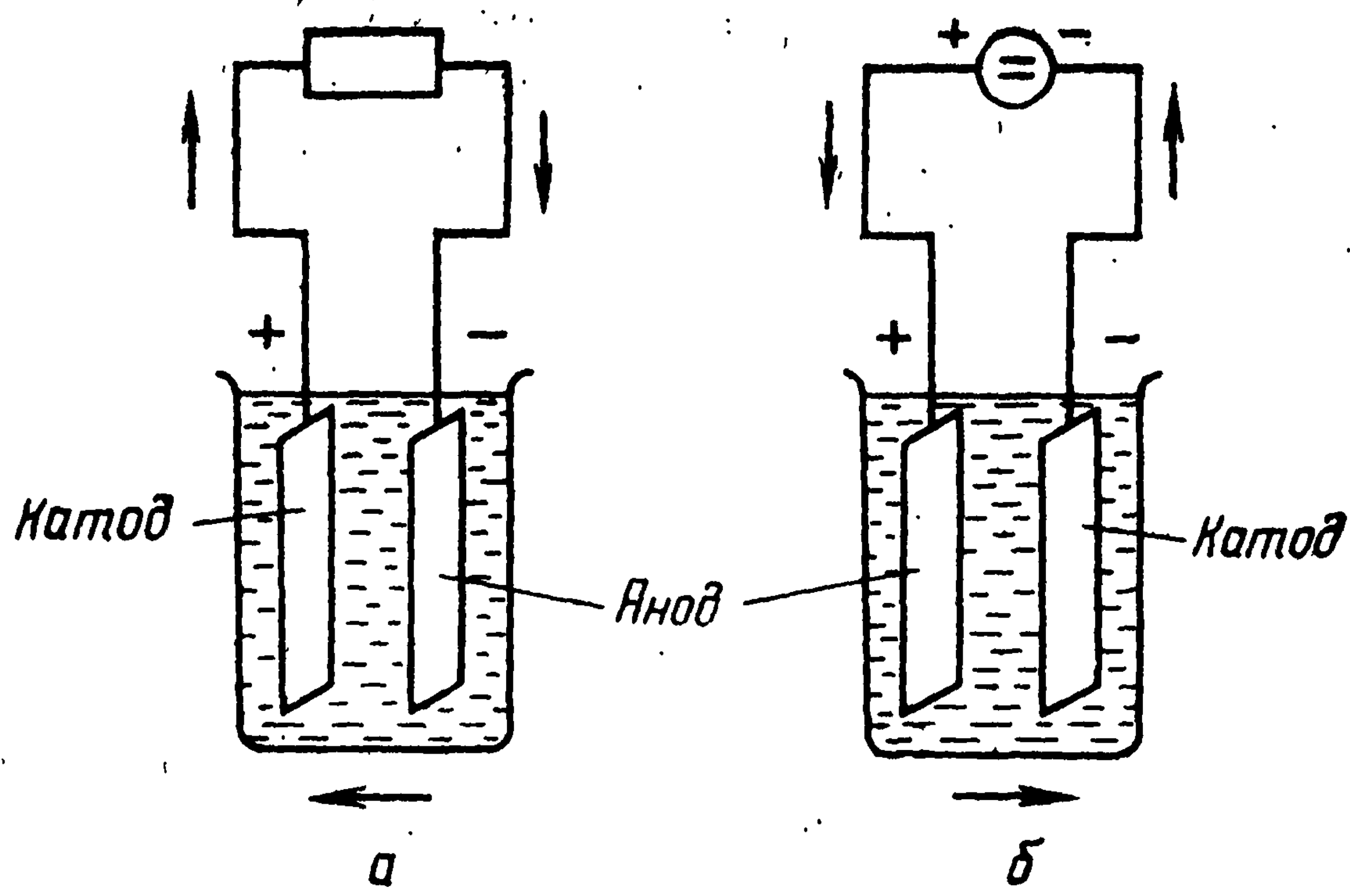


Рис. 2.5. Направление тока при работе гальванической ячейки в качестве химического источника тока (а) и электролизера (б)

цепи имеется источник тока большего напряжения, включенный навстречу ячейки, то под его влиянием ток пойдет в обратном направлении (рис. 2.5, б), и ячейка будет работать как электролизер.

Отсюда вытекает, что в химическом источнике тока отрицательный электрод является анодом, положительный — катодом. В электролизере, наоборот, отрицательный электрод является катодом, положительный — анодом. Поэтому следует обратить внимание на то, что понятия «анод» и «катод» связаны только с направлением тока, но не с полярностью электродов гальванической ячейки.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ»

Значение н. р. ц. гальванической цепи является алгебраической суммой по крайней мере трех гальвани-потенциалов — двух на границах электродов с электролитом и одного на границе двух электродов между собой. Так как ячейка состоит из двух электродов, включенных навстречу друг другу, желательно выразить значение н. р. ц. как разность двух параметров, каждый из которых охарактеризовал бы один из электродов. Раньше для этого хотели использовать гальвани-потенциал между электродами и электролитом: $\varepsilon = \varphi_g^{(M_2, \text{Э})} - \varphi_g^{(M_1, \text{Э})}$. Однако это соотношение не учитывает гальвани-потенциала между металлами; кроме того, оно бесполезно, так как содержит не поддающиеся определению параметры.

Удобным для указанной цели является параметр «электродный потенциал» (не путать с понятием разности потенциалов между электродом и электролитом!). Электродный потенциал E — это н. р. ц. гальванической ячейки, составленной из данного (изучаемого) электрода и условно выбранного электрода сравнения. Таким образом, потенциал данного электрода срав-

нивают с потенциалом электрода сравнения — одинакового для всех изучаемых электродов. Согласно этому определению, электродный потенциал самого электрода сравнения условно принимают равным нулю. В качестве электрода сравнения может быть использована любая электродная система, на которой достаточно быстро и воспроизводимо устанавливается равновесный гальвани-потенциал. Обозначим в общем виде электродную систему, используемую в качестве электрода сравнения, через \mathcal{E}_R/M_R .

Поскольку один и тот же электрод сравнения используется для характеристики электродов, контактирующих с разными электролитами, то цепь, с помощью которой определяется электродный потенциал, часто включает межэлектродлитную границу. В этом случае под электродным потенциалом подразумевают скорректированное значение н.р.ц. ε^* , соответствующее данной цепи с элиминированным межэлектродлитным потенциалом.

Для цепи (2.16, а) электродные потенциалы электродов соответствуют значениям н. р. ц. для цепей



и



и равны алгебраической сумме гальвани-потенциалов для этих цепей. Например, для цинкового электрода (с учетом закона Вольты)

$$\begin{aligned} E &= \varphi_g^{(\text{Zn}, \mathcal{E})} - \varphi_g^{(M_R, \mathcal{E}_R)} + \varphi_g^{(\text{Cu}, \text{Zn})} + \varphi_g^{(M_R, \text{Cu})} = \\ &= \varphi_g^{(\text{Zn}, \mathcal{E})} - \varphi_g^{(M_R, \mathcal{E}_R)} + \varphi_g^{(M_R, \text{Zn})}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Из этого уравнения вытекает, что для данного электрода значение электродного потенциала характеризует гальвани-потенциал границы электрод/электролит с точностью до постоянного слагаемого: $E = \varphi_g^{(\text{Zn}, \mathcal{E})} + \text{const.}$ Если под действием какого-то фактора значение гальвани-потенциала изменится на определенную величину, то и электродный потенциал изменится на ту же величину $\Delta E = \Delta \varphi_g^{(\text{Zn}, \mathcal{E})}$. Поэтому значение электродного потенциала довольно хорошо отражает свойства данного электрода. В дальнейшем под термином «потенциал электрода» будем подразумевать электродный потенциал, отнесенный к определенному электроду сравнения.

Легко показать, что для цепи без переноса значение н.р.ц. равно разности электродных потенциалов обоих электродов, т. е. может быть представлено как разность двух поддающихся измерению параметров, каждый из которых характеризует один из электродов. В выражении для н. р. ц. значения φ_g для электрода сравнения сокращаются и, таким образом, его природа не сказывается на результате (если только все потенциалы отнесены к одному и тому же электроду сравнения).

В случае цепи с переносом разность электродных потенциалов равна не общему, а скорректированному значению н. р. ц. ε^*

Для значения н. р. ц. и электродных потенциалов принята следующая система знаков. Значение н. р. ц. условно опреде-

ляют как разность потенциалов правого (в записи цепи) и левого электродов

$$\varepsilon = E_{(\text{правый эл-д})} - E_{(\text{левый эл-д})} \quad (2.23)$$

Так как в записи цепи слева располагают более отрицательный электрод, значение ε всегда положительно. Однако при рассмотрении электродных потенциалов слева всегда располагают электрод сравнения [см. схему (2.21)]; значение электродного потенциала имеет знак плюс или минус в зависимости от полярности данного электрода по отношению электрода сравнения.

На практике применяют различные варианты электродов сравнения (подробнее см. разд. 8.3). При этом получаются разные шкалы, в которых значения электродных потенциалов отличаются друг от друга на значение разности потенциалов самих электродов сравнения. Наиболее употребительна шкала стандартного водородного электрода (ст. в. э.), и часто значения потенциалов, измеренных с помощью других электродов сравнения, пересчитывают на эту шкалу.

2.5. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Не во всех случаях на поверхности электродов устанавливается электрохимическое равновесие. Если равновесия нет, то значение гальвани-потенциала будет отличаться от равновесного значения, определяемого уравнением (2.11); соответственно будет отличаться и значение электродного потенциала.

Необходимо различать два случая нарушения равновесия — нарушения, не вызванные прохождением электрического тока и наблюдающиеся и на неработающем электроде, и нарушения, вызванные только прохождением тока через электрод. В первом случае говорят о неравновесном бестоковом потенциале, во втором случае — о поляризации электрода.

2.5.1. Неравновесные бестоковые потенциалы

Возможны различные причины неравновесности межфазной границы электрод/электролит.

Невозможность перехода зарядов (отсутствие тока обмена). Если в данных условиях невозможно протекание ни одной электродной реакции, то любое случайное накопление зарядов в д. э. с. стабильно и не выравнивается за счет перехода («утечки») зарядов. Как и в обычном электростатическом конденсаторе, можно подводить извне заряды и произвольно менять потенциал электрода. Поэтому потенциал неопределенен и зависит от случайного или преднамеренного накопления зарядов в д. э. с. Такое свойство электрода называют идеальной поляризуемостью электрода. Обычно идеальная поляризуемость наблюдается только в определенной области потенциалов; за

пределами этой области возможен переход зарядов через д. э. с. (прохождение тока).

Малый ток обмена. Если электродная реакция возможна, но ток обмена мал, равновесный потенциал может быть легко нарушен внешними воздействиями. Влияют, в частности, посторонние примеси (загрязнения), собственные превращения которых накладываются на основную реакцию.

Одновременное протекание нескольких электродных реакций. Если погрузить железный электрод в атмосфере водорода в раствор HCl , содержащий FeCl_2 , то на нем возможны следующие реакции:



Каждая из этих реакций имеет свое значение тока обмена и свой равновесный потенциал. Общее условие баланса на таком электроде определяется не уравнением (2.12), а уравнением

$$\vec{i}_1 + \vec{i}_2 - \vec{i}_1 - \vec{i}_2 = 0, \quad (2.26)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к реакциям (2.24) и (2.25). В общем случае $\vec{i}_1 \neq |\vec{i}_1|$, т. е. реакция (2.24) протекает в одну сторону, а реакция (2.25) — в обратную. В нашем примере железо будет анодно растворяться ($\vec{i}_1 > |\vec{i}_1|$), а водород выделяться на катоде ($\vec{i}_2 < |\vec{i}_2|$). Устанавливающийся неравновесный потенциал будет промежуточным между значениями равновесных потенциалов, соответствующих реакциям (2.24) и (2.25). Такой потенциал называют компромиссным потенциалом или, если он хорошо воспроизводим и мало меняется во времени, — стационарным потенциалом.

Если фактический бестоковый потенциал электрода неравновесен, но точно известна электродная реакция, протекающая на данном электроде, то равновесный потенциал может быть вычислен термодинамическим путем (подробнее см. гл. 3).

Напряжение разомкнутой цепи гальванической ячейки, в которой хотя бы один электрод имеет неравновесный бестоковый потенциал, тоже не будет равновесным.

Для измеренного или вычисленного равновесного значения н. р. ц. часто (особенно при термодинамических расчетах) применяют термин «электродвижущая сила» (э. д. с.).

2.5.2. Электродный потенциал при прохождении тока

При прохождении тока поток зарядов через межфазную границу в одну сторону превышает поток зарядов в обратную сторону

$$i = \vec{i} - \vec{i}. \quad (2.27)$$

В случае анодного тока ($i > 0$) парциальный ток \vec{i} становится больше модуля парциального тока $|\vec{i}|$, в случае катодного тока — наоборот. Таким образом, под влиянием внешнего тока парциальные токи меняются по сравнению со значениями при равновесии, когда соблюдается условие (2.12). Для изменения парциальных токов необходимо действие односторонне направленной силы, т. е. электрическая сила f_e должна стать больше или меньше химической силы f_{ch} (см. рис. 2.3). Соответственно меняется и потенциал электрода. Прохождение анодного тока связано со сдвигом потенциала в положительную сторону (облегчается переход положительных зарядов из электрода в электролит или отрицательных в обратную сторону), прохождение катодного тока — со сдвигом потенциала в отрицательную сторону.

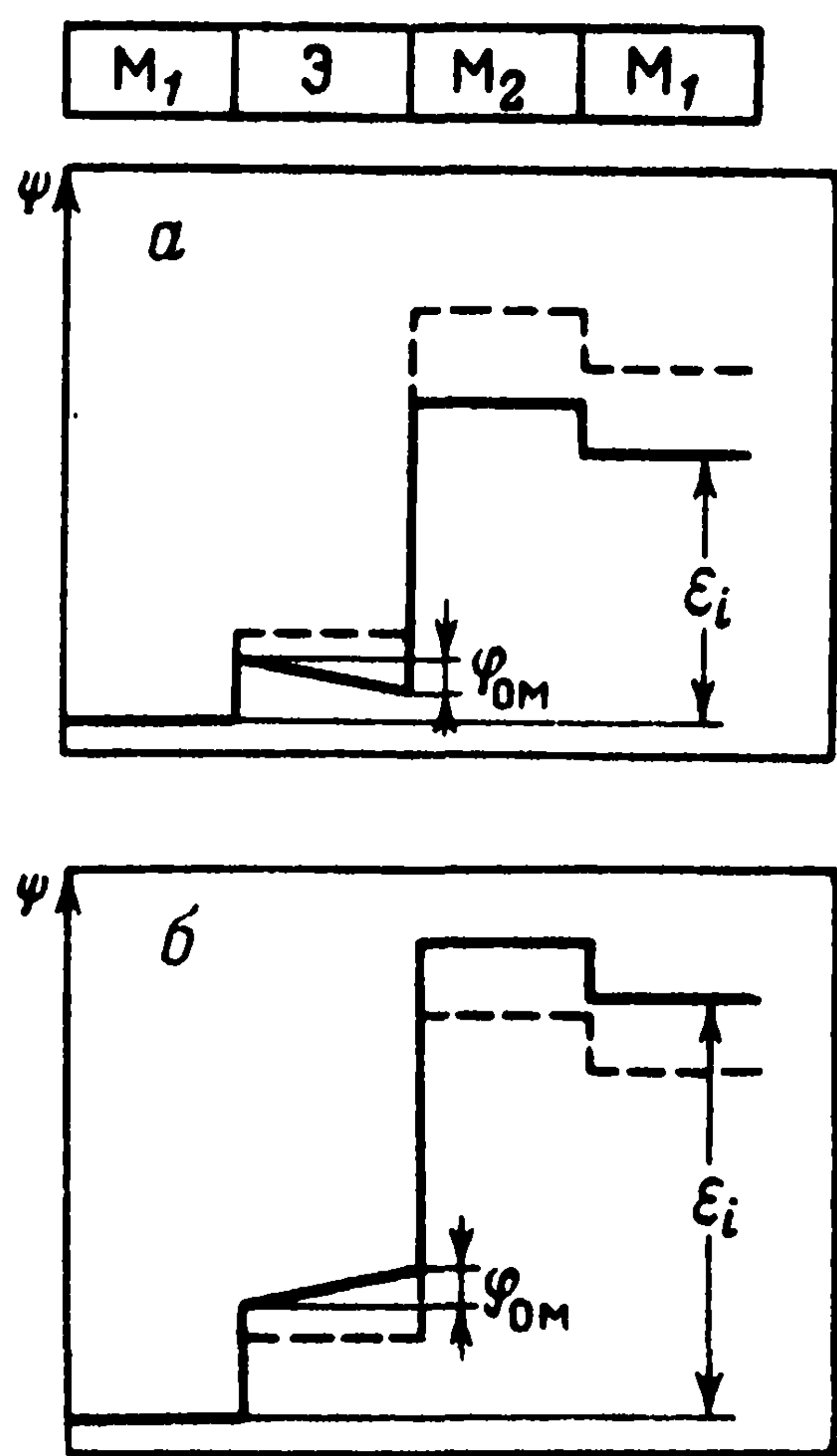
Смещение потенциала электрода при прохождении тока

$$\Delta E \equiv E_i - E_0 \quad (2.28)$$

[E_i и E_0 — потенциалы при плотности тока i и без тока] получило название «поляризация электрода». При анодном токе значение ΔE положительно при катодном токе — отрицательно. Значение поляризации тем больше (по модулю), чем больше ток, т. е. чем больше отклонение от равновесия. Критерием сравнения здесь служит значение тока обмена. Пока внешний ток мал по сравнению с током обмена, нарушение равновесия незначительно и значение поляризации мало (подробнее см. гл. 6).

2.5.3. Напряжение ячейки при прохождении тока

Характер изменения напряжения гальванической ячейки при прохождении тока зависит от направления тока. Если ячейка работает как химический источник тока, положительный элект-



род является катодом, отрицательный — анодом. Из-за поляризации потенциал первого сдвигается в отрицательную сторону, второго — в положительную, т. е. потенциалы сближаются и напряжение уменьшается (рис. 2.6, а). Кроме того, в ячейке (главным образом в электролите) возникает омическое падение напряжения $\varphi_{ом}$: потенциал электролита будет более отрицательным у катода, куда мигрируют катионы. Это приводит к дополнительному снижению напряжения. Та-

Рис. 2.6. Распределение потенциала в гальванической ячейке при работе в качестве химического источника (а) или электролизера (б) (пунктир — отсутствие тока)

ким образом, для этого случая напряжение под током ε_i всегда меньше значения н. р. ц. ε_0

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 - \Delta E_a - |\Delta E_k| - \Phi_{ом} = \varepsilon_0 - \Pi \quad (2.29)$$

(индексы: а — анод, к — катод).

Если ячейка работает как электролизер, положительный электрод будет анодом. Все перечисленные факторы приведут к росту напряжения по сравнению с н. р. ц. (рис. 2.6, б):

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \Delta E_a + |\Delta E_k| + \Phi_{ом} = \varepsilon_0 + \Pi. \quad (2.30)$$

Модуль изменения напряжения $\Pi \equiv |\varepsilon_i - \varepsilon_0| = \Delta E_a + |\Delta E_k| + \Phi_{ом}$ называют общим перенапряжением ячейки.

2.6. МЕЖФАЗНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ГРАНИЦЕ ПРОВОДНИК/ДИЭЛЕКТРИК (ВАКУУМ)

2.6.1. Поверхностный потенциал фазы

Рассмотрим проводник α , контактирующий с диэлектриком (или вакуумом), в котором не содержатся заряды (рис. 2.7). Пусть x — расстояние от границы раздела в глубь диэлектрика. Отнесем потенциалы к условной точке отсчета в глубине диэлектрика ($x \rightarrow \infty$).

Если проводник в целом заряжен (в его поверхностном слое имеется избыток зарядов одного знака), то в прилегающем участке диэлектрика возникает электростатическое поле и градиент потенциала. Назовем внешним потенциалом проводника $\psi_{ex}^{(\alpha)}$ потенциал в точке a , расположенной в диэлектрике на близком расстоянии от поверхности. Так как точка отсчета и точка a расположены в одной и той же фазе, этот потенциал может быть измерен.

Понятие «близкое расстояние от поверхности» нуждается в уточнении. При перенесении пробного заряда от точки отсчета к поверхности совершается работа, связанная с рассматриваемым (первичным) электростатическим полем. Однако при очень малых расстояниях от поверхности на пробный заряд начинают действовать силы изображения, вносящие дополнительный вклад в работу и искажающие первичное поле. Поэтому точку a выбирают на таком расстоянии от поверхности, чтобы вклад сил изображения был мал; в то же время расстояние должно быть достаточно малым, чтобы можно было пренебречь изменением первичного поля от точки a до поверхности. Расчет показывает, что эти условия выполняются при расстоянии около $1 \cdot 10^{-6}$ м от поверхности.

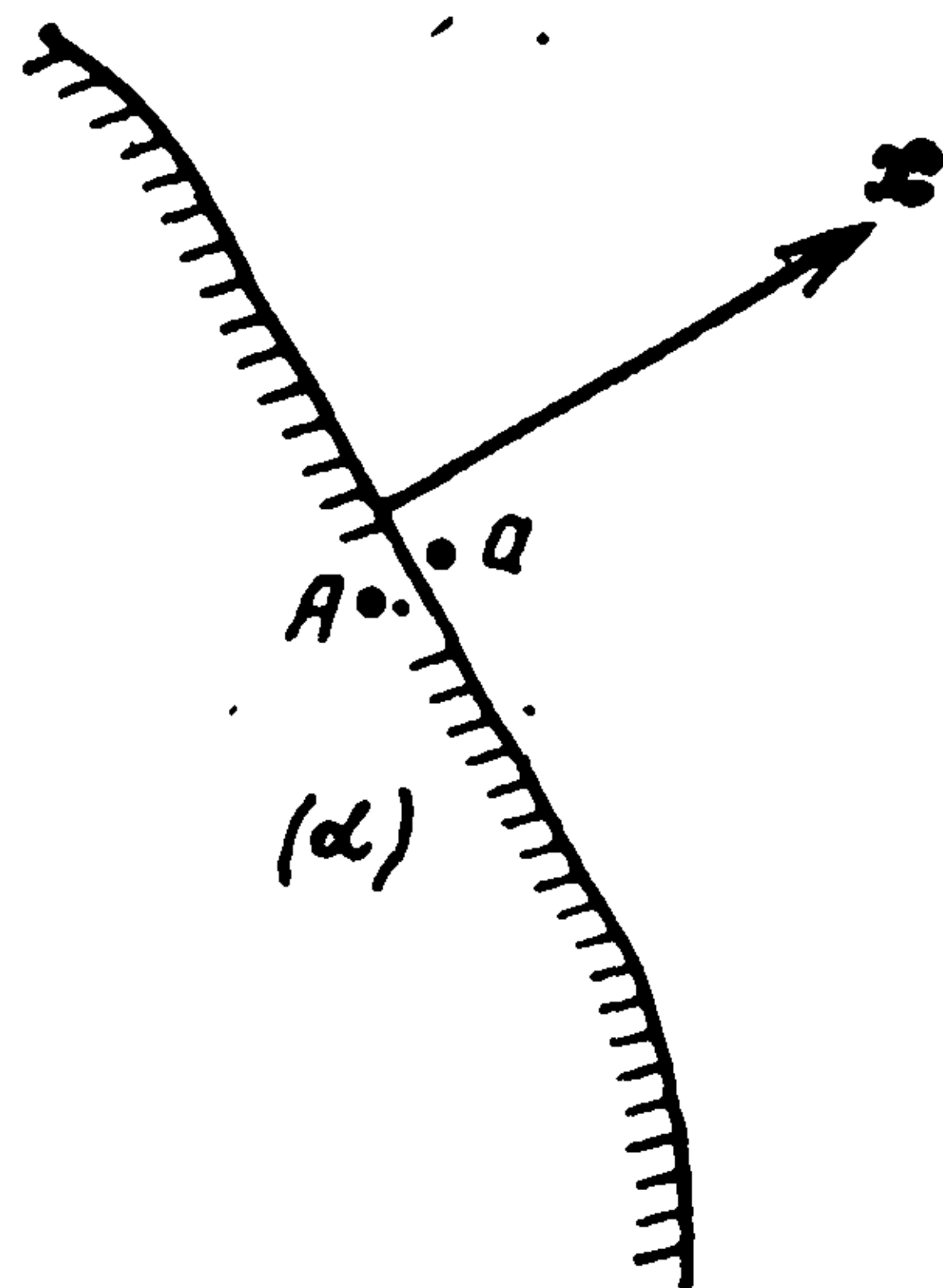
Так как внутри проводника нет градиента потенциала, внутренний потенциал проводника $\psi_{in}^{(\alpha)}$ представляет собой потенциал в любой точке A , расположенной в проводнике.

Разность потенциалов между определенными указанным образом точками A и a

$$\chi^{(\alpha)} \equiv \psi_{in}^{(\alpha)} - \psi_{ex}^{(\alpha)} \quad (2.31)$$

называют поверхностным потенциалом данного проводника. Электрическое поле, вызывающее этот потенциал, целиком сосредоточено в поверхностном слое проводника, в котором образуется д. э. с. за счет неравномерного распределения зарядов (рис. 2.8). Значение поверхностного потенциала зависит от структурных и химических свойств поверхности проводника.

Рис. 2.7. Граница раздела проводник/диэлектрик



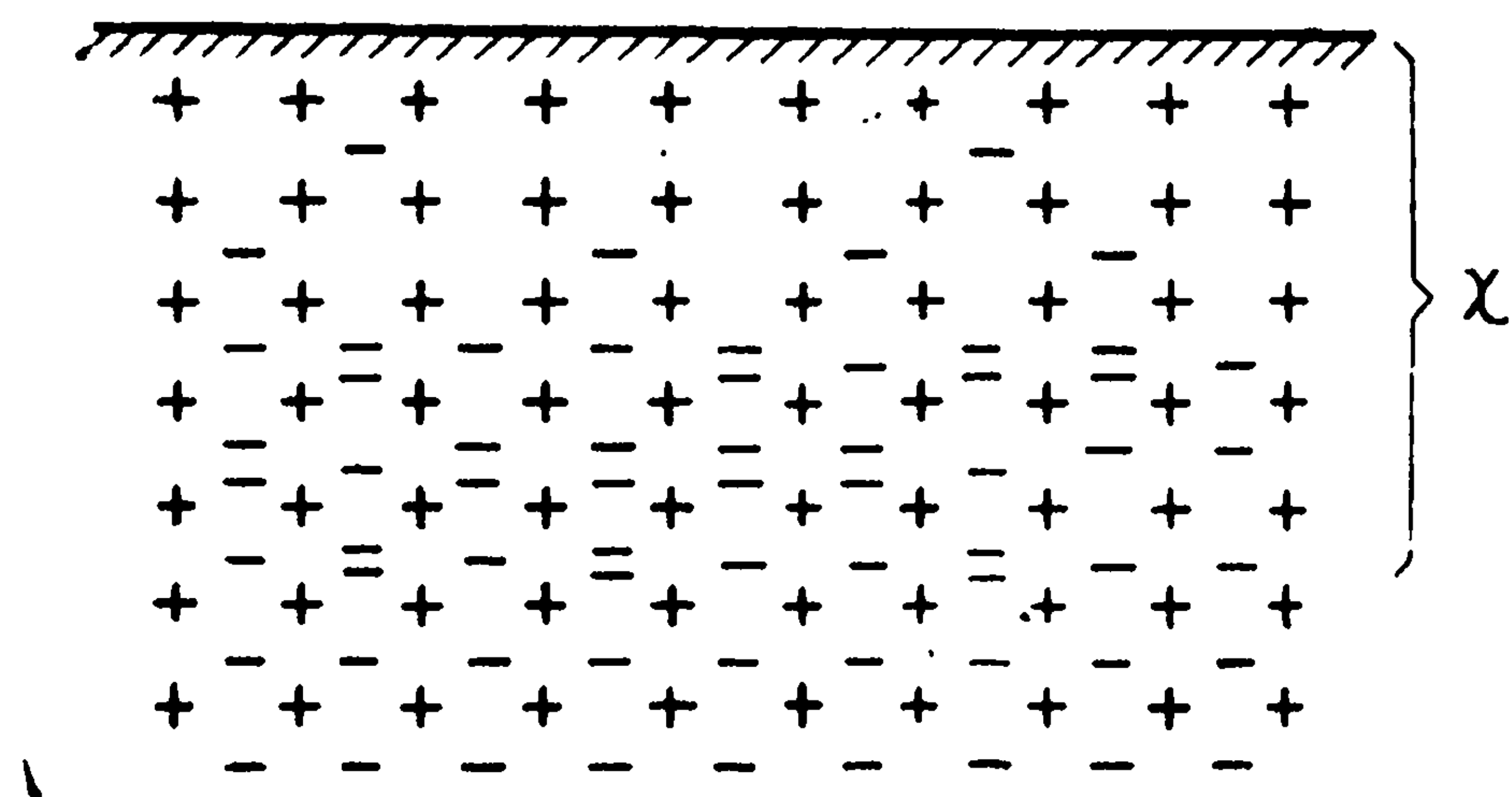


Рис. 2.8. Неравномерное распределение зарядов в поверхностном слое проводника

В отличие от внешнего потенциала значения определенных указанным образом поверхностного и внутреннего потенциалов не могут быть измерены, так как относятся к точкам в разных фазах.

2.6.2. Работа выхода

На межфазной границе проводник/диэлектрик нет непрерывного обмена свободными зарядами и нет электрохимического равновесия. По этой причине работа переноса зарядов из одной фазы в другую $w_j^{(\alpha, \beta)}$ не равна нулю. Общее значение работы $w_j^{(\alpha, 0)}$, совершаемой внешними силами при переносе заряженной частицы j из проводника α в вакуум, называют работой выхода данной частицы из проводника. Работа выхода всегда положительна, так как иначе свободные заряды самопроизвольно вылетали бы из проводника. Чаще всего (но не всегда) рассматривают работу выхода электронов из металлов.

Из-за влияния градиентов потенциала в вакууме работа выхода заряженной частицы зависит от расположения конечной точки переноса. Как и при определении поверхностного потенциала, конечной считают точку, расположенную в вакууме на близком расстоянии от поверхности (точка a). Кроме того, предполагается, что после окончания переноса скорость частицы близка к нулю, т. е. что ей не сообщается кинетической энергии.

Определенная таким образом работа выхода, отнесенная к одному молю частиц, равна разности электрохимического потенциала частицы в точке a в вакууме $\bar{\mu}_j^{(0)}$ и в проводнике $\bar{\mu}_j^{(\alpha)}$. В вакууме, где нет химического взаимодействия между частицей и средой, $\mu_j^{(0)} = 0$ и, следовательно, $\bar{\mu}_j^{(0)} = z_j F \psi_{ex}^{(\alpha)}$. С учетом этого, а также уравнения (2.31) находим, что

$$w_j^{(\alpha, 0)} = z_j F \psi_{ex}^{(\alpha)} - \bar{\mu}_j^{(\alpha)} = -[\bar{\mu}_j^{(\alpha)} + z_j F \chi^{(\alpha)}]. \quad (2.32)$$

Следовательно, работа выхода включает химическую и электростатическую составляющие. Суммарное ее значение может быть измерено; в то же время точное определение отдельных составляющих невозможно. Химическая составляющая зависит от взаимодействия зарядов с окружающей средой; кроме того, она включает работу, связанную с преодолением сил изображения. Сумму $\bar{\mu}_j^{(\alpha)} + z_j F \chi^{(\alpha)}$ часто называют реальным потенциалом $\lambda_j^{(\alpha)}$ частицы в фазе α .

Значение работы выхода заряженных частиц из проводника зависит не только от его объемных свойств (химической природы), определяющих параметр $\bar{\mu}_j^{(\alpha)}$, но и от состояния поверхностного слоя, влияющего на значение $\chi^{(\alpha)}$. Это приводит, в частности, к тому, что для разных граней монокристалла одного и того же металла работа выхода электронов имеет разные значения. Данный опытный факт является одним из доказательств существования поверхностных потенциалов. Значение работы выхода также зависит от адсорбции посторонних частиц, которые влияют на значение $\chi^{(\alpha)}$.

Существует несколько методов измерения работы выхода электронов из металлов. Все они основаны на определении значений внешних воздействий (светового, термического и т. д.), необходимого для извлечения электронов из металла.

Методом фотоэлектронной эмиссии определяют минимальную частоту света ν_0 (красную границу спектра), выбивающего электроны из металла. Энергия кванта света $h\nu_0$ как раз соответствует работе выхода одного электрона. При воздействии квантов большей энергии электроны приобретают дополнительную кинетическую энергию.

Ток насыщения I_n при термоэлектронной эмиссии электронов связан с температурой известной формулой Ричардсона — Фаулера:

$$\ln(I_n/T^2) = \text{const} - w_e^{(\alpha,0)}(RT). \quad (2.33)$$

Работа выхода может быть определена из наклона прямых, построенных в координатах $\ln(I_n/T^2) - T^{-1}$.

По традиции, работу выхода выражают в электрических единицах — вольтах (электронвольтах), т. е. относят не к одному моллю электронов, а к единице заряда $[w_e^{(\alpha,0)}/(z_e F)]$.

2.6.3. Вольта-потенциал

Рассмотрим два проводника α и β , контактирующих между собой и находящихся в вакууме (рис. 2.9). Каждый из них имеет определенный поверхностный потенциал — соответственно $\chi^{(\alpha)}$ и $\chi^{(\beta)}$. Между проводниками устанавливается гальвани-потенциал $\varphi_g^{(\beta,\alpha)}$.

Разность потенциалов между точками a и b , находящимися в вакууме вблизи поверхностей соответственно первого и второго проводников, называют вольта-потенциалом $\varphi_v^{(\beta,\alpha)}$ или внешней контактной разностью потенциалов данной пары проводников. Учитывая, что разность потенциалов между двумя точками не зависит от пути, имеем

$$\varphi_v^{(\beta,\alpha)} = \chi^{(\alpha)} - \chi^{(\beta)} + \varphi_g^{(\beta,\alpha)}. \quad (2.34)$$

Точки a и b находятся в одной и той же фазе — вакууме, поэтому вольта-потенциал, в отличие от гальвани-потенциала (между точками A' и B') и поверхностных потенциалов (между точками a и A или b и B), может быть измерен.

Для измерения вольта-потенциала используют особенность электростатического конденсатора: если обе обкладки конденсатора состоят не из одинаковых, как обычно, а из разных проводников, то заряд на пластинах связан по формуле конденсатора (2.6) не с разностью внутренних потенциалов обоих проводников, а с их вольта-потенциалом (разность внешних потенциалов). Зная емкость конденсатора и измеряя заряд, можно, таким образом, определить вольта-потенциал.

Вольта-потенциал между двумя металлами непосредственно связан с работой выхода электронов из этих металлов. Учитывая, что для двух контактирующих металлов в равновесии $\bar{\mu}_e^{(\alpha)} = \bar{\mu}_e^{(\beta)}$ и что $z_e = -1$, из уравнения (2.32) получим

$$w_e^{(\beta,0)} - w_e^{(\alpha,0)} = -F [\psi_{ex}^{(\beta)} - \psi_{ex}^{(\alpha)}] = -F \varphi_v^{(\beta,\alpha)}. \quad (2.35)$$

Если известна работа выхода электронов из одного металла, то с помощью этого уравнения и результатов измерения вольта-потенциала можно определить работу выхода для второго металла.

Существование разности потенциалов вблизи поверхности двух контактирующих проводников означает, что плотность избыточных зарядов на их внешней поверхности различна. Таким образом, при контакте двух проводников происходит перераспределение свободных электронов не только на внутренней контактной поверхности (вызывающее гальвани-потенциал), но и на внешней их поверхности.

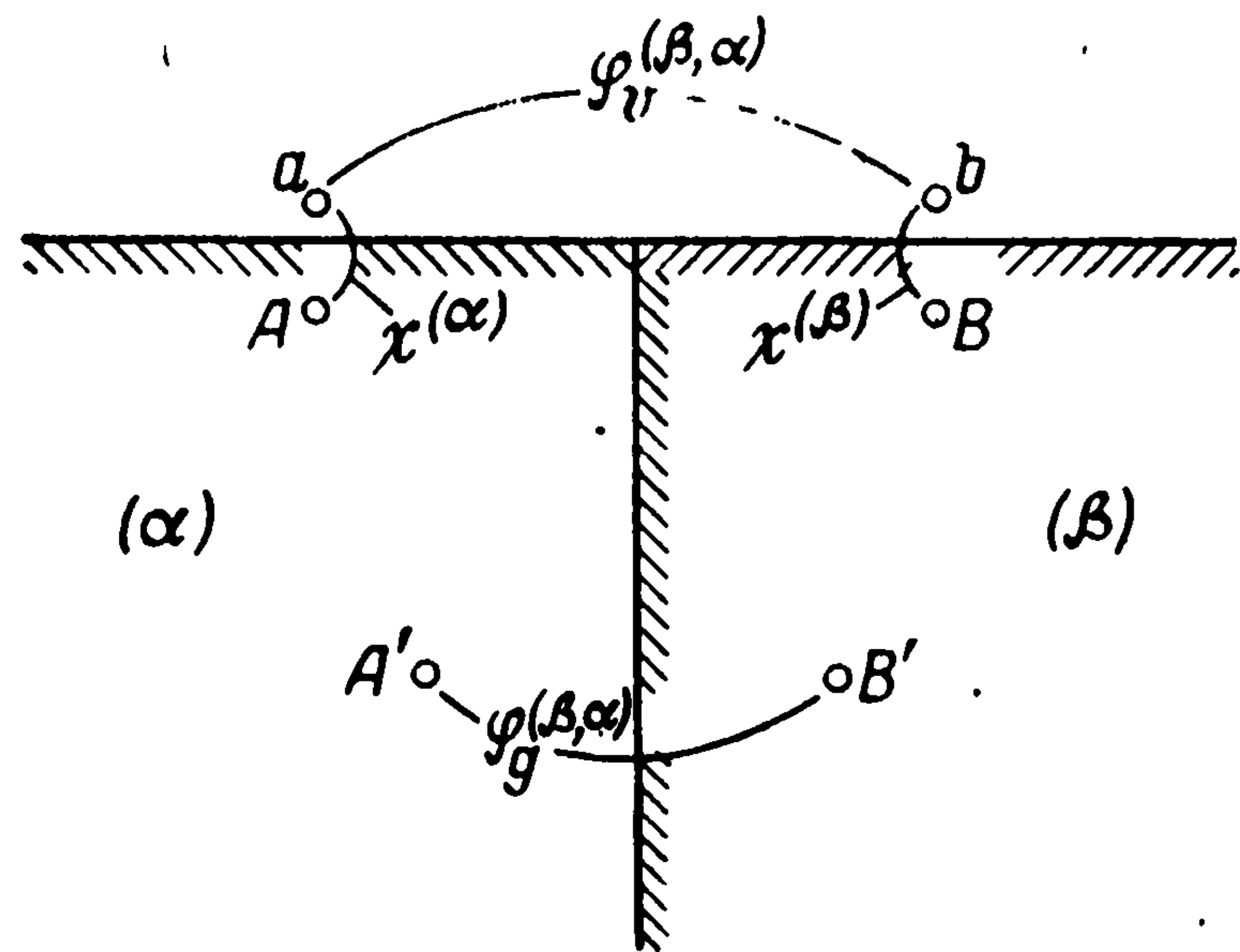


Рис. 2.9. Вольта-потенциал, гальвани-потенциал и поверхностные потенциалы

3.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА

Состав многокомпонентных фаз переменного состава (растворов, расплавов солей, сплавов металлов и т. п.) из N компонентов принято характеризовать через безразмерные величины — доли (массовую, объемную, молярную) и размерные — концентрации $N-1$ компонентов. Концентрация (или доля) одного из них, в дальнейшем обозначаемого индексом $k=0$, вытекает из значений концентраций остальных. Для растворов в качестве такого компонента выбирают растворитель.

Существуют разные способы выражения состава.

1. Молярная концентрация c_k — число молей n_k данного вещества в единице объема: $c_k = n_k/V$ моль/л (для объема фазы V , плотности ρ и молярной концентрации c_k обычно применяют привычные, допускаемые системой СИ единицы: л, кг/л и моль/л, а не более строгие единицы: м³, кг/м³ и моль/м³; правда, при этом в уравнениях, где фигурируют эти параметры, появляются пересчетные числовые множители).

2. Моляльность m_k — число молей данного вещества на 1 кг растворителя: $m_k = n_k/(n_0 M_0)$ моль/кг (где n_0 и M_0 — число молей растворителя и его молярная масса в кг).

3. Молярная доля Z_k — отношение количества молей данного вещества к общему количеству молей всех веществ: $Z_k = n_k/(\sum n_k)$.

Молярная концентрация более удобна для практики, так как жидкие растворы, как правило, готовят по объему. Недостаток такого способа выражения концентрации — непостоянство при изменении температуры или добавлении других веществ из-за изменения объема раствора.

Разные способы выражения состава связаны между собой. Из определения концентраций и с учетом, что $\sum n_k M_k = V\rho$, вытекает

$$c_k = \left[n_0 M_0 \rho / \left(\sum n_k M_k \right) \right] m_k = \left[\rho \sum n_k / \left(\sum n_k M_k \right) \right] Z_k, \quad (3.1)$$

где M_k — молярные массы (в кг); суммирование проводится по всем компонентам, включая растворитель.

Для бинарных растворов (растворенный компонент $k=1$), исходя из того, что 1 л раствора содержит $\rho - M_1 c_1$ кг растворителя, эта связь может быть представлена в более простом виде без дополнительного учета числа молей:

$$c_1 = \frac{\rho m_1}{1 + M_1 m_1} = \frac{\rho Z_1}{M_0 + (M_1 - M_0) Z} \quad (3.2)$$

В разбавленных растворах (с концентрацией растворенных веществ c_k примерно до 0,1 моль/л, m_k — до 0,1 моль/кг и Z_k до 0,002) с точностью до 1% справедливы следующие приближенные выражения:

$$c_k \approx \rho m_k \approx \rho Z_k / M_0. \quad (3.3)$$

Формальные концентрации чистого растворителя: $Z_0=1$, $m_0=1/M_0$ и $c_0=\rho/M_0$; например, для воды $M_0=0,018$ кг, $\rho \approx 1$ кг/л и отсюда $m_0=55,5$ моль/кг, $c_0 \approx 55,5$ моль/л.

3.2. УСЛОВНЫЕ И НЕОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ

В физические и термодинамические уравнения часто входят параметры, абсолютные значения которых неизвестны. Различают два вида таких параметров.

1. **Условные параметры** для которых дается определение только разности параметра в двух состояниях (точках). Значение параметра в каком-либо одном состоянии зависит от выбора условной точки отсчета, т. е. может быть определено только с точностью до постоянного слагаемого. Понятие абсолютного значения таких параметров лишено физического смысла. Пример такого параметра — электростатический потенциал.

2. **Экспериментально неопределяемые параметры** имеют реальный физический смысл, т. е. отображают реально существующие явления, но не могут быть определены из опытных данных (невозможно придумать даже мысленный опыт для их измерения) или путем термодинамических расчетов. В отдельных случаях такие параметры могут быть рассчитаны на основе не-термодинамических модельных представлений. В расчетных уравнениях обычно фигурируют доступные измерению суммы, разности или другие комбинации таких параметров. Пример: гальвани-потенциал на границе двух разнородных проводящих фаз.

Хотя значения всех этих параметров неизвестны, использование их в физических рассуждениях и уравнениях полезно, так как облегчает понимание взаимосвязей различных явлений.

3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Для описания равновесий и процессов в электрохимических системах применяют известный аппарат химической термодинамики с учетом некоторых особенностей, связанных с наличием заряженных частиц и межфазных разностей потенциала.

Электрохимические системы рассматривают обычно в условиях постоянства температуры T и давления p . В этих условиях в качестве термодинамических функций состояния наиболее удобны энергия Гиббса G , равная $U + pV - TS$, и энтальпия H , равная $U + pV$ (где U — внутренняя энергия, V — объем, S — энтропия).

В ходе термодинамических процессов значения этих функций изменяются. Самопроизвольно, без специального воздействия извне, протекают процессы, в ходе которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. для которых $\Delta G < 0$ или $dG < 0$. В состоянии равновесия энергия Гиббса минимальна и условие равновесия имеет вид

$$\Delta G = 0 \quad \text{или} \quad dG = 0. \quad (3.4)$$

Теплота \bar{q} , передаваемая в ходе процесса из системы в окружающую среду, и полезная работа \bar{w} (электрическая, механическая), совершаемая системой во внешней среде, согласно первому закону термодинамики связаны соотношением:

$$\bar{q} + \bar{w} = -\Delta H. \quad (3.5)$$

Значения \bar{q} и \bar{w} могут быть как положительными, так и отрицательными; параметры \bar{w} и w (см. гл. 2) отличаются знаком.

Распределение изменения энтальпии по слагаемым зависит от характера протекания процесса. При полной неравновесности процесса $\bar{w} = 0$, и вся энергия выделяется в виде теплоты

$$\bar{q}_{\max} = -\Delta H, \quad (3.6)$$

где \bar{q}_{\max} — тепловой эффект реакции (максимальное значение \bar{q}).

При полной равновесности согласно второму закону термодинамики

$$\bar{w}_{\max} = -\Delta G. \quad (3.7)$$

Одновременно выделяющаяся теплота, согласно уравнениям (3.5) и (3.7), связана с изменением энтропии

$$\bar{q}_{\text{скр}} = -\Delta H - (-\Delta G) = -T\Delta S. \quad (3.8)$$

Ее называют скрытой, или энтропийной, теплотой.

Для реальных процессов работа может принимать любые промежуточные значения от 0 до \bar{w}_{\max} , а теплота — от \bar{q}_{\max} до $\bar{q}_{\text{скр}}$ (в дальнейшем индекс \max при этих параметрах будет опущен).

Значения $-\Delta H$ и $-\Delta G$ для разных процессов могут быть определены прямыми опытами. Сами же параметры H и G условные.

В системах с различными компонентами значения термодинамических функций зависят от природы и от числа этих компонентов. Различают компоненты, образующие самостоятельные фазы постоянного состава («чистые» компоненты), и компоненты, входящие в состав смешанных фаз переменного состава.

Энергия Гиббса — аддитивная функция всех компонентов. Для систем, состоящих только из чистых компонентов,

$$G = \sum n_k G_k, \quad (3.9)$$

где G_k и n_k — удельная (мольная) энергия Гиббса компонента k (Дж/моль) и число молей этого компонента в системе соответственно.

Условно принимают значения G_k для химических элементов в их обычном состоянии и при температуре 25 °С равными нулю. Тогда значения G_k для соединений равны значениям ΔG для реакции образования этих соединений из элементов. Это же справедливо для энтальпии. Определенные таким образом значения G_k и H_k для многих соединений приведены в справочниках.

В фазе переменного состава вклад каждого компонента в общее значение G для данной фазы зависит не только от количества компонента, но и от его концентрации в фазе. При небольшом изменении состава

$$dG = \sum_k (\partial G / \partial n_k) n_l dn_k = \sum \mu_k dn_k \quad (3.10)$$

(где $l \neq k$, т. е. частные производные вычисляют при постоянных значениях всех остальных переменных). Коэффициент

$$\mu_k \equiv (\partial G / \partial n_k)_l \quad (3.11)$$

называют химическим потенциалом компонента k (Дж/моль). В отличие от параметра G_k , значения μ_k не постоянны, а зависят от концентрации данного вещества в фазе переменного состава, т. е. от присутствия других компонентов.

Химический потенциал газа зависит от парциального давления p_k . Если газ подчиняется законам идеальных газов, то

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln p_k. \quad (3.12)$$

Для идеальных (достаточно разбавленных) растворов зависимость химического потенциала от концентрации имеет аналогичный вид

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln c_k. \quad (3.13)$$

Если концентрации выражены в единицах m_k или Z_k , то получаются такие же уравнения, но с отличающимися значениями константы μ_k° . Из уравнения (3.3) вытекает, что

$$\mu_{c,k}^\circ = \mu_{m,k}^\circ - RT \ln \rho = \mu_{Z,k}^\circ + RT \ln (M_0/\rho). \quad (3.14)$$

В неидеальных системах зависимость химического потенциала от концентрации имеет более сложный вид.

Значения энергии Гиббса для фазы переменного состава вместо уравнения (3.9) определяются уравнением

$$G = \sum n_k \mu_k. \quad (3.15)$$

Химические потенциалы разных компонентов, входящих в состав такой фазы, связаны между собой уравнением Гиббса Дюгема

$$\sum n_k d\mu_k = 0. \quad (3.16)$$

Это уравнение получают вычитанием уравнения (3.10) из полного дифференциала уравнения (3.15). Из него следует, что в фазе, содержащей N компонентов, произвольно могут быть изменены (путем изменения концентраций) значения μ_k только для $N-1$ из них.

Для электрохимических систем, где есть заряженные компоненты (ионы, электроны), характерны некоторые особенности.

Влияние электростатического потенциала фазы. Энергия иона в данной среде зависит не только от химических сил, но и от электростатического поля, поэтому химический потенциал иона j принято называть электрохимическим потенциалом и обозначать $\bar{\mu}_j$.

Электростатическая потенциальная энергия иона в расчете на один моль равна $z_j F \psi$, где ψ — электростатический потенциал фазы (внутренний), в которой находится ион. Поэтому электрохимический потенциал может быть представлен в виде суммы двух слагаемых

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \psi, \quad (3.17)$$

где μ_j — химическая составляющая электрохимического потенциала иона («химический потенциал» иона).

Такая запись в какой-то мере условна, поскольку в ней предполагается, что при изменении концентрации меняется только значение μ_j , а при изменении потенциала — только второй член правой части. На самом деле изменение потенциала связано с изменением количества зарядов в д.э.с. и соответственно с некоторым изменением концентрации ионов в объеме фазы. Поэтому потенциал ψ не может не зависеть от концентрации и меняться независимо от μ_j . Однако в большинстве случаев, кроме предельно разбавленных систем, изменение потенциала связано со столь малыми изменениями концентрации, что практически ее можно считать постоянной.

Энергия Гиббса для электронейтральной системы не зависит от электростатического потенциала. Действительно, подставляя в уравнение (3.15) электрохимические потенциалы ионов, входящих в состав системы, нетрудно убедиться, что с учетом условия электронейтральности сумма всех членов $n_i z_i F \psi$ равна нулю. То же относится к любой электронейтральной подсистеме из ионов двух видов M^{z+} и A^{z-} (в частности, образующейся при диссоциации молекулы исходного соединения k на τ_+ катионов и τ_- анионов), для которой

$$\tau_+ \bar{\mu}_+ + \tau_- \bar{\mu}_- = \tau_+ \mu_+ + \tau_- \mu_- = \mu_k, \quad (3.18)$$

где μ_k — химический потенциал соединения k ; в дальнейшем символом k будем обозначать только электронейтральные соединения или группировки ионов.

Невозможность определения электрохимического потенциала отдельных ионов. В системах с заряженными компонентами любые энергетические эффекты и любые термодинамические свойства всегда связаны не с ионами одного типа, а с комбинацией различных ионов. Поэтому электрохимический потенциал отдельного иона, в отличие от химического потенциала незаряженной частицы, является опытно неопределяемым параметром. Из опытных данных могут быть найдены лишь суммарные значения для электронейтральных группировок ионов. Точно так же недоступен измерению электрохимический потенциал свободных электронов в металлах μ_e . Вместе с тем химический потенциал электронов μ_e совпадает с энергией Ферми и может быть рассчитан (очень приближенно) по уравнению (1.14).

Невозможность измерения энергетических эффектов отдельных электродных реакций. Любая электродная реакция протекает только параллельно со второй, сопряженной реакцией. Из-за искажающего влияния этой реакции (в том числе из-за тепловых, диффузионных и других потоков в электролите) невозможно определить экспериментально энергетические эффекты и, следовательно термодинамические параметры отдельной электродной реакции. Эти параметры не могут быть и рассчитаны, так как для этого требуется знание электрохимических потенциалов отдельных ионов и гальвани-потенциала на границе электрод/электролит. Все термодинамические расчеты и измерения относятся только к токообразующей реакции в целом (в том числе к реакциям с участием электрода сравнения).

3.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

3.4.1. Определение понятия активности

В силу зависимости (3.13), в термодинамических уравнениях для идеальных систем вместо химических потенциалов можно использовать легко определяемые параметры — концентрации. В реальных системах простая связь между химическим потенциалом и концентрацией нарушается. Для того чтобы облегчить переход от идеальных к неидеальным системам и не пользоваться двумя группами уравнений, в химической термодинамике применяют другой параметр — термодинамическую активность a_k , имеющую размерность концентрации и определяемую уравнением

$$\mu_k \equiv \mu_{a,k}^0 + RT \ln a_k. \quad (3.19)$$

где $\mu_{a,k}^0$ — постоянная, не зависящая от состава фазы и называемая стандартным химическим потенциалом.

Переход к термодинамической активности эквивалентен замене переменных в математических уравнениях. Связь между параметрами μ_k и a_k однозначна только в том случае, если выбрано определенное значение константы $\mu_{a,k}^0$. Для растворенного вещества эту константу выбирают таким образом, чтобы в сильно разбавленном растворе, когда система приближается к

идеальному состоянию, активность совпала с концентрацией $(\lim a_k)_{c \rightarrow 0} = c_k$. Отсюда

$$\mu^\circ_{a,k} = \mu^\circ_{c,k}. \quad (3.20)$$

В зависимости от выбранного вида концентрации получают различные виды активности: $a_{c,k}$, $a_{m,k}$ или $a_{z,k}$, которые связаны между собой так же, как соответствующие концентрации [уравнения (3.2) и (3.3)]. В химической термодинамике применяют в основном моляльные концентрации m_k и активности $a_{m,k}$ (моль/кг). В дальнейшем изложении символы c_k и a_k будут сохранены для обозначения концентраций и активностей вообще.

Для растворителя стандартный химический потенциал выбирают таким образом, чтобы в идеальном растворе (предельно разбавленном) активность совпала с мольной долей, т. е.

$$(\lim a_0)_{Z_k \rightarrow 0} = Z_0 \quad \text{и} \quad \mu^\circ_{aZ,0} = \mu^\circ_{Z,0}. \quad (3.21)$$

По этому определению активность чистого растворителя ($Z_0=1$) равна единице.

Для однокомпонентных жидких и твердых фаз постоянного состава активность тоже всегда принимают равной единице.

Стандартное состояние системы определяют как состояние, при котором $\mu_k = \mu_k^\circ$ и, следовательно, $a_k = 1$. Необходимо иметь в виду, что стандартное состояние не совпадает с предельным состоянием (при малых концентрациях), когда система становится идеальной. Поэтому в стандартном состоянии значение активности отличается от концентрации (за исключением растворителя).

Основное преимущество от использования активности вместо химического потенциала заключается в том, что уравнения, выведенные для идеальных систем, сохраняют свой вид и для реальных систем, если только в них заменить концентрации на активности.

Степень отклонения системы от идеального состояния может быть охарактеризована другим параметром — коэффициентом активности, определяемым как отношение активности к концентрации:

$$f_{c,k} \equiv a_{c,k}/c_k. \quad (3.22)$$

Коэффициенты активности безразмерны. При использовании других видов концентраций и активностей получают коэффициенты активности $f_{m,k}$ или $f_{z,k}$, несколько отличающиеся числовыми значениями.

В идеальных системах при указанном выборе стандартных состояний коэффициенты активности любого вида равны единице. Степень отклонения системы от идеального состояния характеризуется отклонением коэффициента активности от единицы.

3.4.2. Активность ионов в растворах электролитов

В растворах электролитов отклонения системы от идеального состояния значительно более резкие, чем в растворах с незаряженными частицами. Это выражается, в частности, в том, что отклонения от идеального состояния в растворах электролитов наступают при более низких концентрациях. Поэтому в термодинамических уравнениях для этих растворов всегда пользуются активностями. Лишь в отдельных случаях, когда такие уравнения сочетаются с другими, в которых фигурирует число ионов в единице объема (например, в уравнениях для баланса зарядов), в них приходится использовать концентрации, что вносит некоторую неточность.

В бинарных растворах электролитов с исходной концентрацией c_k и концентрацией ионов $c_j = \alpha \tau_j c_k$ [см. уравнение (1.17)] активность ионов может быть представлена в виде

$$a_j = f_j \alpha \tau_j c_k = \gamma_j \tau_j c_k \quad (3.23)$$

$$(a_+ = \gamma_+ \tau_+ c_k \quad \text{и} \quad a_- = \gamma_- \tau_- c_k),$$

где $\gamma_j \equiv a_j / f_j$ — так называемые стехиометрические коэффициенты активности, в которых учитывается степень диссоциации.

Стехиометрические коэффициенты активности используют в сочетании с максимальной концентрацией ионов $\tau_j c_k$, рассчитанной в предположении полной диссоциации. Для растворов сильных электролитов $\gamma_j \approx f_j$.

Активность отдельного иона, как и его химический потенциал, не может быть определена из опытных данных, поэтому пользуются параметрами общей активности электролита a_k и среднеионной активности a_{\pm} , которые определяют следующим образом:

$$a_k \equiv a_{\pm}^{\tau} \equiv a_+^{\tau_+} a_-^{\tau_-}. \quad (3.24)$$

Из этого определения с учетом уравнения (3.18) следует

$$\mu_k = (\tau_+ \mu_+^{\circ} + \tau_- \mu_-^{\circ}) + RT \ln a_k. \quad (3.25)$$

Значения a_k (а также a_{\pm}) могут быть найдены из опыта.

Подставляя в уравнение (3.24) развернутое выражение (3.23) для активностей отдельных ионов, получаем

$$a_{\pm} = (\gamma_+^{\tau_+} \gamma_-^{\tau_-} \tau_+^{\tau_+} \tau_-^{\tau_-})^{1/\tau} c_k = \gamma_{\pm} \lambda c_k. \quad (3.26)$$

Здесь γ_{\pm} — среднеионный коэффициент активности, определяемый аналогично среднеионной активности

$$\gamma_{\pm}^{\tau} \equiv \gamma_+^{\tau_+} \gamma_-^{\tau_-}, \quad (3.27)$$

а λ — числовой множитель

$$\lambda \equiv (\tau_+^{\tau_+} \tau_-^{\tau_-})^{1/\tau}. \quad (3.28)$$

Для симметричного электролита ($\tau_+ = \tau_- = 1$) $\lambda = 1$; для 1—2-валентных (например, Na_2SO_4), 1—3-валентных (AlCl_3) и 2—3-валентных электролитов $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ значения λ соответственно равны 1,587; 2,280 и 2,551.

Если использовать коэффициент активности f_j , а не γ_{\pm} , то уравнение (3.26) приобретает вид

$$a_{\pm} = \alpha f_{\pm} \lambda c_k. \quad (3.29)$$

В насыщенном растворе электролита (в частности, трудно-растворимого) общий химический потенциал вещества в растворе μ_k равен удельной энергии Гиббса твердого осадка G_k , находящегося в равновесии с раствором. Следовательно, значе-

ния μ_k и a_k в растворе постоянны и согласно уравнению (3.24).

$$a_+^{\tau+} a_-^{\tau-} = \text{const} = \text{ПР}(k), \quad (3.30)$$

где константу ПР(k) называют произведением растворимости или ионным произведением вещества k .

Для водных растворов, в которых вследствие диссоциации молекул воды всегда существуют ионы H^+ и OH^- , ионное произведение воды обозначают K_w ; оно равно $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$. При 25°C значение этого параметра составляет $1,27 \cdot 10^{-14}$ моль²/л².

3.5. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Обозначим через ΔG_m изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции m при превращении ν_j молей реагентов и продуктов. Если в ходе реакции концентрации компонентов и, следовательно, значения их химических потенциалов заметно не меняются (если степень превращения мала), то

$$\Delta G_m = \sum \bar{\nu}_j \mu_j. \quad (3.31)$$

Для электродной реакции, в которой участвуют электроны, это выражение может быть записано в виде

$$\pm \Delta \bar{G}_m = \sum \tilde{\nu}_j \bar{\mu}_j + n \bar{\mu}_e, \quad (3.32)$$

где знак плюс относится к анодному, знак минус — к катодному направлению реакции.

Значение $\Delta \bar{G}_m$, как и значения $\bar{\mu}_j$, зависит от потенциала. Электроны, участвующие в реакции, находятся в металле при потенциале $\psi^{(M)}$, а все ионы — в электролите при $\psi^{(Э)}$. Используя для электрохимического потенциала этих компонентов разложение (3.17) и учитывая уравнение (1.39) и определение гальвани-потенциала, можно преобразовать уравнение (3.32):

$$\pm \Delta \bar{G}_m = \sum \tilde{\nu}_j \mu_j + n \mu_e - n F \varphi_g. \quad (3.33)$$

Из этого уравнения следует, что значение гальвани-потенциала при равновесии электродной реакции ($\Delta \bar{G}_m = 0$) составляет

$$\varphi_g = \sum \tilde{\nu}_j \mu_j / (nF) + \mu_e / F. \quad (3.34)$$

Все члены в этом уравнении опытно не определяемы. Данное уравнение представляет собой обобщение уравнения (2.11) для случая, когда перенос заряда из одной фазы в другую сопровождается электрохимической реакцией.

Рассмотрим гальваническую цепь (1.25), в которой протекает общая токообразующая реакция (1.42). С учетом баланса по зарядам изменение энергии Гиббса этой реакции может быть

представлено в виде

$$\Delta G_m = \sum_i \tilde{v}_i \mu_i - \sum_j \tilde{v}_j \mu_j. \quad (3.35)$$

Если цепь включена как химический источник тока, т. е. если отрицательный левый электрод (1) является анодом, то реакция протекает самопроизвольно (без притока энергии извне) и значение ΔG_m отрицательно.

Значение н.р.ц. данной цепи равно алгебраической сумме гальвани-потенциалов на трех межфазных границах. Если каждый из них равновесен, то, подставляя в уравнение (2.17) зависимости (2.11) и (3.34), получим для общей разности потенциалов (которую мы в данном случае назовем электродвижущей силой, э. д. с. — см. разд. 2.5):

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \sum_2 \tilde{v}_j \mu_j / (nF) + \mu_e^{(M_2)} / F - \sum_1 \tilde{v}_j \mu_j / (nF) - \\ & - \mu_e^{(M_1)} / F + [\mu_e^{(M_1)} - \mu_e^{(M_2)}] / F \end{aligned} \quad (3.36)$$

или, после сокращения и с учетом уравнения (3.35),

$$\varepsilon = \left[\sum_2 \tilde{v}_j \mu_j - \sum_1 \tilde{v}_j \mu_j \right] / (nF) = -\Delta G_m / (nF). \quad (3.37)$$

Данное уравнение связывает значение э. д. с. гальванической цепи с изменением энергии Гиббса суммарной токообразующей реакции. Это одно из важнейших уравнений термодинамики электрохимических систем. Оно непосредственно вытекает из второго закона термодинамики, так как $nF\varepsilon$ — максимальное значение полезной (электрической) работы системы, в которой протекает данная реакция. Согласно уравнению (3.7) эта работа равна $-\Delta G_m$.

Рассмотренная разомкнутая цепь считается равновесной, потому что на каждой отдельной межфазной границе устанавливается равновесие. Вместе с тем цепь в целом не равновесна — общее значение энергии Гиббса всей реакции отлично от нуля и при замыкании цепи через нее протекает электрический ток, сопровождаемый химическими изменениями, т. е. начинается самопроизвольный процесс.

Характерно, что в уравнении (3.36) для э. д. с. члены, включающие химический потенциал электронов в электродах, попарно сокращаются, поскольку они входят в выражения для гальвани-потенциалов как на границе с электролитом, так и на границе со вторым электродом. Это связано с тем, что общая токообразующая реакция включает не только электродные реакции, но и стадию перехода электронов через границу двух металлов.

Отсюда следует важный вывод: электродный потенциал нерасходуемых электродов, которые не участвуют в токообразующей реакции и для которых химический потенциал электродного материала не входит в уравнение для электродного потенциала, в отличие от гальвани-потенциала электрода зави-

сит только от вида реакции, но не от природы самого электрода.

Так, например, в гальванической цепи.



с двумя водородными электродами соответственно из платины и палладия значения гальвани-потенциалов на границах с раствором будут различны. Вместе с тем в термодинамическом смысле цепь симметрична, и при прохождении тока нет общей химической реакции (на одном электроде водород выделяется, на другом — ионизируется). Вследствие этого значения энергии Гиббса и э. д. с. равны нулю и электродные потенциалы обоих электродов одинаковы.

При обозначениях электродных потенциалов, а также э. д. с. в случае необходимости указывают, к какой реакции они относятся, например $E(\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn})$ или сокращенно $E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$, $\varepsilon(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+})$.

3.6. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

3.6.1. Уравнение Нернста для идеальных систем

Для идеальных систем зависимость э. д. с. гальванической цепи от состава электролита и других фаз переменного состава может быть найдена с помощью уравнений (3.13) и (3.37):

$$\varepsilon = \varepsilon_c^\circ + [RT/(nF)] \ln \left[\prod_2 c_j^{\tilde{\nu}_j} / \left(\prod_1 c_j^{\tilde{\nu}_j} \right) \right]; \quad (3.39)$$

для газообразных веществ вместо концентраций c_j здесь фигурируют парциальные давления p_k [ср. уравнение (3.12)].

В уравнении (3.39) ε_c° — константа, зависящая от природы токообразующей реакции и равная э. д. с. при значениях $c_j = 1$. Значение э. д. с. определяется в основном этой константой; второй член в этом уравнении — поправка на концентрации — сравнительно невелик, но в некоторых случаях имеет принципиальное значение.

Комбинация констант RT/F часто встречается в электрохимических уравнениях; она имеет размерность напряжения. При 25°C (298,15 K) она равна 0,02569 В (округленно 25 мВ). С учетом модуля перехода от натуральных к десятичным логарифмам значение $2,303 RT/F$ при 25°C равно 0,05916 В (~59 или 60 мВ). Так как этот параметр пропорционален абсолютной температуре, значения при других температурах могут быть найдены элементарным пересчетом.

Электродный потенциал представляет собой э. д. с. цепи, состоящей из электрода сравнения [электрод 1 в цепи (1.25)] и рассматриваемого электрода (электрод 2). Состав электролита для электрода сравнения постоянен, поэтому соответствующие значения $\nu_i \mu_i$ в уравнении (3.37) для общего изменения

энергии Гиббса также постоянны. В результате выражение для электродного потенциала принимает вид:

$$E = E_c^\circ + [RT/(nF)] \ln \prod_j c_j^{\tilde{\nu}_j}, \quad (3.40, a)$$

где под логарифмом фигурируют концентрации только тех компонентов, которые участвуют в электродной реакции на данном электроде 2 — потенциалопределяющих веществ.

Это уравнение можно также представить в видах

$$E = E_c^\circ + [RT/(nF)] \sum \tilde{\nu}_j \ln c_j \quad (3.40, б)$$

$$= E_c^\circ + [RT/(nF)] \ln \left[\prod_{\text{ок}} c_j^{\nu_j} / \left(\prod_{\text{вс}} c_j^{\nu_j} \right) \right]. \quad (3.40, в)$$

Из этого уравнения вытекает, что при увеличении концентрации окислителя, а также компонентов, вступающих в реакцию вместе с ним ($\tilde{\nu}_j > 0$), потенциал сдвигается в положительную сторону; при увеличении концентрации восстановителя и соответствующих компонентов ($\tilde{\nu}_j < 0$) потенциал сдвигается в отрицательную сторону.

Для частного случая металлического электрода первого рода, например для серебряного электрода, на котором протекает реакция $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, это уравнение принимает вид

$$E = E_c^\circ + (RT/F) \ln c_{\text{Ag}^+}. \quad (3.41)$$

Уравнение такого вида было предложено в 1889 г. В. Нернстом.

В случае амальгамного электрода, например из амальгамы натрия в растворе NaOH, потенциал зависит от концентрации не только окислителя (катиона в электролите), но и восстановителя (металла в амальгаме) — $c_{\text{Na}}^{(\text{Hg})}$:

$$E = E_c^\circ + (RT/F) \ln \left[c_{\text{Na}^+}^{(\text{Э})} / c_{\text{Na}}^{(\text{Hg})} \right]. \quad (3.42)$$

Уравнение для простейшей окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_c^\circ + (RT/F) \ln (c_{\text{Fe}^{3+}} / c_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (3.43)$$

было предложено в 1898 г. Р. Петерсом.

В настоящее время все уравнения подобного типа называют уравнениями Нернста.

3.6.2. Уравнения для реальных систем

Для реальных систем уравнение зависимости электродного потенциала от состава системы может быть записано по аналогии с уравнением (3.40) в виде зависимости от активности компонентов

$$E = E_c^\circ + [RT/(nF)] \sum \tilde{\nu}_j \ln a_j \quad (3.44)$$

В частности, для серебряного электрода вместо уравнения (3.41) имеем

$$E = E_a^\circ + (RT/F) \ln a_{Ag^+}. \quad (3.45)$$

Практическое использование таких уравнений связано с принципиальной трудностью — значения активности отдельных ионов в не очень разбавленных растворах неизвестны, а ионные компоненты электродной реакции не образуют электронейтральных групп.

Вследствие этого для практических расчетов приходится использовать значения средней ионной активности a_{\pm}

$$E = E_a^\circ + [RT/(nF)] \sum \tilde{\nu}_j \ln a_{\pm}, \quad (3.46)$$

что вносит некоторую условность. Эта условность оправдана, так как из-за наличия электрода сравнения, обратимого по отношению к другому иону, или из-за наличия межэлектrolитных потенциалов экспериментально измеряемые значения электродного потенциала тоже слегка искажены и зависят и от активности других ионов.

В тех случаях (особенно для многокомпонентных растворов), когда вообще отсутствуют данные о коэффициентах активности, приходится пользоваться концентрациями [уравнением (3.40)] вместо активностей, что приводит к заметной неточности. Такая замена допустима только для приближенных расчетов.

Параметр E_a° в уравнениях (3.44) и (3.46) называют стандартным электродным потенциалом; он соответствует значению электродного потенциала при значениях активности компонентов, равных единице.

Значения E_a° несколько отличаются от значений E_c° :

$$E_a^\circ = E_c^\circ + [RT/(nF)] \sum \tilde{\nu}_j \ln \gamma_j. \quad (3.47)$$

Для более четкого разграничения этих параметров параметр E_c° называют формальным электродным потенциалом.

Значения E_a° для электродных реакций (или значения E_c° в тех случаях, когда нет достаточно надежных данных об активностях) приведены в специальных таблицах; некоторые такие значения показаны в табл. 3.1. При пользовании этими таблицами необходимо иметь в виду, что для реакций с участием газообразных веществ значения E° рассчитаны для парциального давления газов 1 атм, что в системе СИ соответствует 101 325 Па (округленно 0,1 МПа). Вследствие этого в уравнение Нернста необходимо подставить давление газов в устаревших единицах — нормальных атмосферах.

В общей токообразующей реакции в цепи в целом участвуют только электронейтральные группировки, поэтому в уравнении для э. д. с. такой цепи

$$E = E_c^\circ + [RT/(nF)] \ln \left| \prod_2 a_i^{\nu_i} / \prod_1 a_j^{\tilde{\nu}_j} \right| \quad (3.48)$$

замена истинной активности отдельных ионов на средние ионные активности вполне законна.

Далее нижние индексы a и c при обозначениях E° и ϵ° указываться не будут.

3.6.3. Электроды второго рода

Пример электрода второго рода — серебряный электрод в водном растворе KCl, на котором протекает реакция



Вследствие малой растворимости AgCl продукт анодного процесса выделяется в твердом состоянии, и электролит практически всегда насыщен им. Произведение растворимости $\text{ПР}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ моль²/л², т. е. раствор 1 M KCl насыщен относительно AgCl уже при концентрации ионов Ag^+ около 10^{-10} моль/л.

Так как активности остальных компонентов реакции постоянны, потенциал этого электрода зависит от активности аниона:

$$E = E^\circ - (RT/F) \ln \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (3.50)$$

Поэтому говорят, что такой электрод обратим относительно аниона.

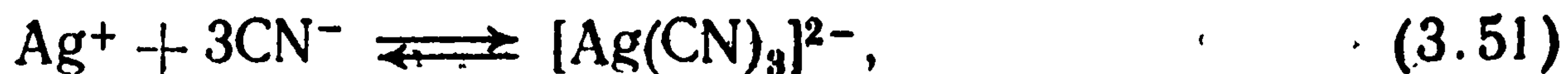
Такое утверждение требует уточнения. Зависимость электродного потенциала от активности анионов еще не является доказательством, что анионы — прямые участники реакции. Возможны два механизма реакции на данном электроде — прямой переход хлорид-иона через межфазную границу в соответствии с уравнением (3.49) либо сочетание электродной реакции $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$ (переходят ионы Ag^+) и ионной реакции в объеме раствора $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$. Так как общая реакция имеет один и тот же вид, в обоих случаях справедливо уравнение (3.50), хотя во втором случае ионы хлора являются не основными, а дополнительными участниками реакции. Таким образом, термодинамической информации недостаточно для выявления истинного механизма электродного процесса.

Электрод второго рода формально можно рассматривать как особый случай электрода первого рода, для которого стандартное состояние (когда $E = E^\circ$) соответствует не $a_{\text{Ag}^+} = 1$, а тому значению $a_{\text{Ag}^+} \approx 10^{-10}$ моль/л, которое устанавливается в растворе KCl с активностью равной единице. В этом случае концентрация потенциалопределяющего катиона изменяется путем изменения концентрации аниона, который можно назвать регулирующим ионом.

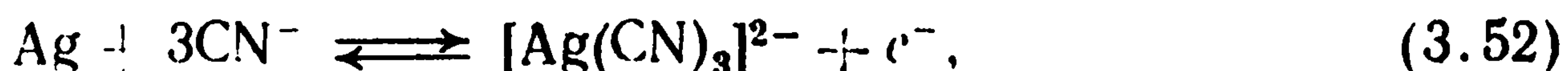
В щелочных растворах оксиды и гидроксиды большинства металлов (кроме щелочных) плохо растворимы, поэтому почти все металлические электроды в щелочных растворах — электроды второго рода.

3.6.4. Влияние комплексообразования

Картина, близкая к описанной, наблюдается для металлического электрода, если в растворе содержится комплексообразователь, например для серебряного электрода в растворе AgNO_3 — добавка KCN . В растворе устанавливается равновесие комплексообразования:



в результате которого концентрация свободных ионов Ag^+ резко уменьшается. Электродная реакция при анодном токе может сопровождаться либо непосредственным образованием комплексного иона



либо первичным образованием свободного иона Ag^+ с последующим его связыванием в комплекс по реакции (3.51). В обоих случаях выражение для электродного потенциала имеет один и тот же вид:

$$E = E^\circ + (RT/F) \ln [a_{[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}}/a^3_{\text{CN}^-}]. \quad (3.53)$$

Таким образом, подбором подходящих комплексообразователей можно изменять равновесный потенциал металлических электродов в широких пределах.

3.6.5. Уравнение Нернста при очень низких концентрациях

При нулевой концентрации потенциалопределяющих веществ значения электродного потенциала, вычисленные по уравнениям (3.40) или (3.44), стремятся к $\pm \infty$, что лишено физического смысла. Это означает, что ниже определенной концентрации этими уравнениями нельзя пользоваться.

Различают два вида понятия «малые концентрации»: низкая абсолютная концентрация (сильно разбавленные растворы) и низкая равновесная концентрация (при образовании комплексов или малорастворимых соединений). В последнем случае при частичном удалении потенциалобразующих веществ из раствора эти вещества вновь образуются за счет смещения равновесия, т. е. их потенциальный запас велик.

Применимость уравнения Нернста ограничена при низкой абсолютной концентрации ионов. При концентрациях 10^{-7} — 10^{-9} моль/л и при обычно используемых отношениях поверхности электрода к объему электролита ($S/V \approx 10$ — 10^3 м^{-1}) количество ионов в двойном электрическом слое соизмеримо с их количеством в объеме электролита. Поэтому образование д.э.с. связано с изменением объемной концентрации, и потенциал не будет равновесным относительно исходной концентрации. Кроме того, при этих концентрациях сильно уменьшаются токи обмена и значение потенциала легко искажается под влиянием внешних факторов. Пределом применимости уравнения Нернста можно считать концентрацию потенциалопределяющих веществ 10^{-5} — 10^{-7} моль/л.

Для низких равновесных концентраций таких ограничений нет.

3.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

3.7.1. Таблица стандартных потенциалов

Значение электродного потенциала — количественная характеристика окислительно-восстановительных свойств веществ, участвующих в электродной реакции. Окислитель, восстанавливаясь, отнимает у катода электрон. Чем сильнее окислительные свойства, тем более положителен потенциал электрода. Наоборот, окисляясь, восстановитель отдает аноду электрон, и чем выше его восстановительные свойства, тем отрицательнее будет потенциал.

Ряд металлов по убывающей восстановительной и возрастающей окислительной способности (по возрастающим значениям положительного потенциала) раньше называли рядом напряжения металлов. Примером может служить ряд



При погружении одного металла в раствор соли другого металла, стоящего в ряду напряжения правее первого, первый металл переходит в раствор (окисляется), а ионы второго осаждаются (восстанавливаются). Таким образом, первый металл «вытесняет» второй из раствора.

Сейчас вместо ряда напряжения применяют таблицы стандартных электродных потенциалов, включающие электродные реакции не только для металлов, но и для других веществ (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Стандартные электродные потенциалы (25 °C)

Реакция	E°, В (ст. в. э)	Реакция	E°, В (ст. в. э)
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	—3,045	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons$	0,098
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	—2,925	$\rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	—2,866	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	—2,714	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	—2,363	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2224
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	—1,662	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons$	0,2676
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	—1,628	$\rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	
$\text{Zn(OH)}_2 + 2e^- \rightleftharpoons$	—1,245	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$		$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons$	0,36
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	—1,180	$\rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons$	—0,822	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	—0,763	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	—0,48	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	—0,441	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}$	1,065
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	—0,403	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	—0,250	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	—0,136	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$	1,455
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,0000	$\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,61
		$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

3.7.2. Ступенчатое протекание электродной реакции

Для отдельных веществ возможно ступенчатое их окисление или восстановление. Например, для железного электрода — анода, кроме реакции $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ (а), возможны реакции $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ (б) и $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ (в). Каждой из этих реакций соответствует свое значение электродного потенциала. Но так как в упомянутых реакциях участвуют одинаковые реагенты или продукты, значения для отдельных реакций должны быть между собой связаны. Действительно, в нашем примере

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = (\mu^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - \mu^\circ_{\text{Fe}})/(3F) + \text{const} \quad (3.55, \text{а})$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) = (\mu^\circ_{\text{Fe}^{2+}} - \mu^\circ_{\text{Fe}})/(2F) + \text{const} \quad (3.55, \text{б})$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = (\mu^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - \mu^\circ_{\text{Fe}^{2+}})/F + \text{const}, \quad (3.55, \text{в})$$

где константа связана с электродом сравнения и одинакова во всех трех случаях.

Отсюда вытекает, что

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = 1/3 [2E^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})], \quad (3.56)$$

т. е. потенциал суммарной реакции принимает некоторое промежуточное значение между потенциалами отдельных стадий. Если в двух последовательных стадиях участвует одинаковое число электронов, потенциал суммарной реакции является средним между потенциалами отдельных стадий, например

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 1/2 [E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}) + E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+)]. \quad (3.57)$$

Эту закономерность называют правилом ступеней Лютера.

При наличии промежуточных стадий возможны два случая. 1. Потенциал первой стадии анодного процесса (или второй стадии катодного процесса) более отрицателен, чем потенциал другой стадии, например для железного электрода $E^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) = -0,441$ В и $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,771$ В. В этом случае промежуточный продукт реакции может устойчиво существовать в определенной области потенциалов. В нашем примере в области отрицательнее $E^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe})$ термодинамически устойчиво только металлическое железо — оба вида ионов восстанавливаются до металла. В области положительнее $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ устойчивы ионы Fe^{3+} . В промежуточной области потенциала устойчивы ионы Fe^{2+} , которые здесь не могут ни восстанавливаться, ни окисляться. В этой области возможна самопроизвольная реакция



Вследствие этого потенциал системы Fe^{3+}/Fe практически не может быть измерен. Его можно вычислить с помощью уравнения (3.56); он равен $-0,037$ В.

2. Обратное соотношение потенциалов, например для медного электрода $E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = 0,521$ В и $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) = 0,153$ В. Ионы Cu^+ могут образоваться при анодном окислении металлической меди только положительнее $E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu})$; так как эта область потенциала заведомо более положительна, чем значение $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+)$, образовавшиеся ионы Cu^+ сразу окисляются далее до Cu^{2+} . Таким образом, промежуточный продукт реакции — ионы Cu^+ — во всех областях потенциала термодинамически неустойчив. При введении соли одновалентной меди в водный раствор возможна самопроизвольная реакция диспропорционирования (дисмутации):



3.7.3. Зависимость потенциала от рН; диаграммы Пурбэ

Часто в электродных реакциях участвуют ионы H^+ или OH^- и потенциал электрода зависит от концентрации этих ионов (рН раствора). Из-за равновесия диссоциации воды активности этих ионов между собой связаны: $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w$. Поэтому возможны два вида записи этих реакций, например для водородного электрода



и



Первую форму записи применяют преимущественно для кислых растворов, вторую — для щелочных; однако термодинамически оба вида записи равнозначны (если только с изменением рН не меняется направление реакции или вид отдельных реагентов, например в результате диссоциации). Уравнение для электродного потенциала тоже может быть представлено в двух видах — с ионами H^+ или с ионами OH^- , которые термодинамически эквивалентны. Однако значения E° , естественно, будут отличаться, так как в одном случае они относятся к $a_{\text{H}^+} = 1$, а в другом — к $a_{\text{OH}^-} = 1$. В первом случае стандартный потенциал обозначают E°_A , а во втором — E°_B (от англ. *acid* — кислота и *base* — основание). В тех случаях, когда нижний индекс не указан, обычно подразумевается E°_A .

Выражения для потенциала водородного электрода имеют вид

$$E = E^\circ_A + [RT/(2F)] \ln (a_{\text{H}^+}^2 / p_{\text{H}_2}) = \quad (3.61, \text{a})$$

$$= E^\circ_B + [RT/(2F)] \ln [a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (p_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}^2)]. \quad (3.61, \text{б})$$

В шкале стандартного водородного электрода (ст. в. э.) для реакции (3.60) по определению $E^\circ_A = 0$. Так как $a_{\text{OH}^-} = K_w / a_{\text{H}^+}$ и $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, то для данной реакции при 25°C с учетом значения K_w

$$E^\circ_B = [RT/(2F)] \ln K_w^2 = -0,822 \text{ В}. \quad (3.62)$$

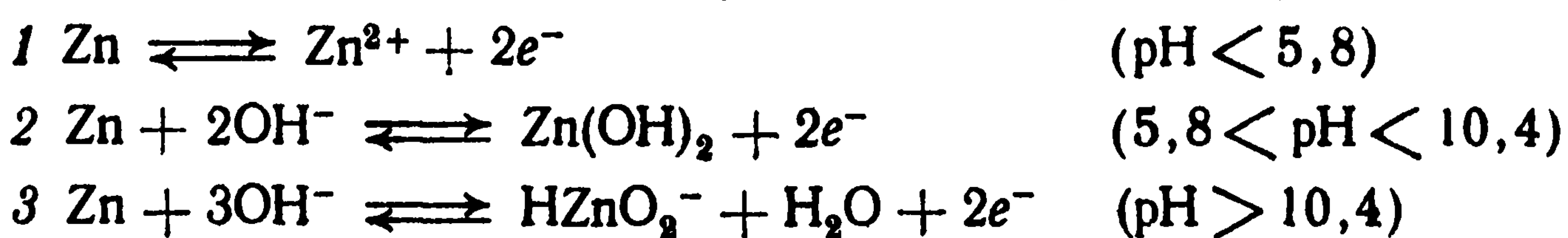
Для многих электродов в реакции на один электрон участвует один ион H^+ или OH^- и, следовательно, электродный потенциал меняется на 0,059 В в отрицательную сторону при увеличении рН на единицу, т. е. так же, как потенциал водородного электрода. Для таких электродов иногда пользуются особой шкалой электродных потенциалов, обозначаемых E_r , в которой потенциалы относят к потенциалу обратимого водородного электрода (о. в. э.) в том же растворе, т. е. при заданном значении рН. В этой шкале для электродов упомянутого типа потенциалы не зависят от рН раствора.

При изменении вида реагентов и (или) продуктов реакции с рН раствора соответственно меняются значения E° и зависимость электродного потенциала от рН. Эти зависимости можно

Рис. 3.1. Диаграмма Пурбэ для цинкового электрода в водных растворах

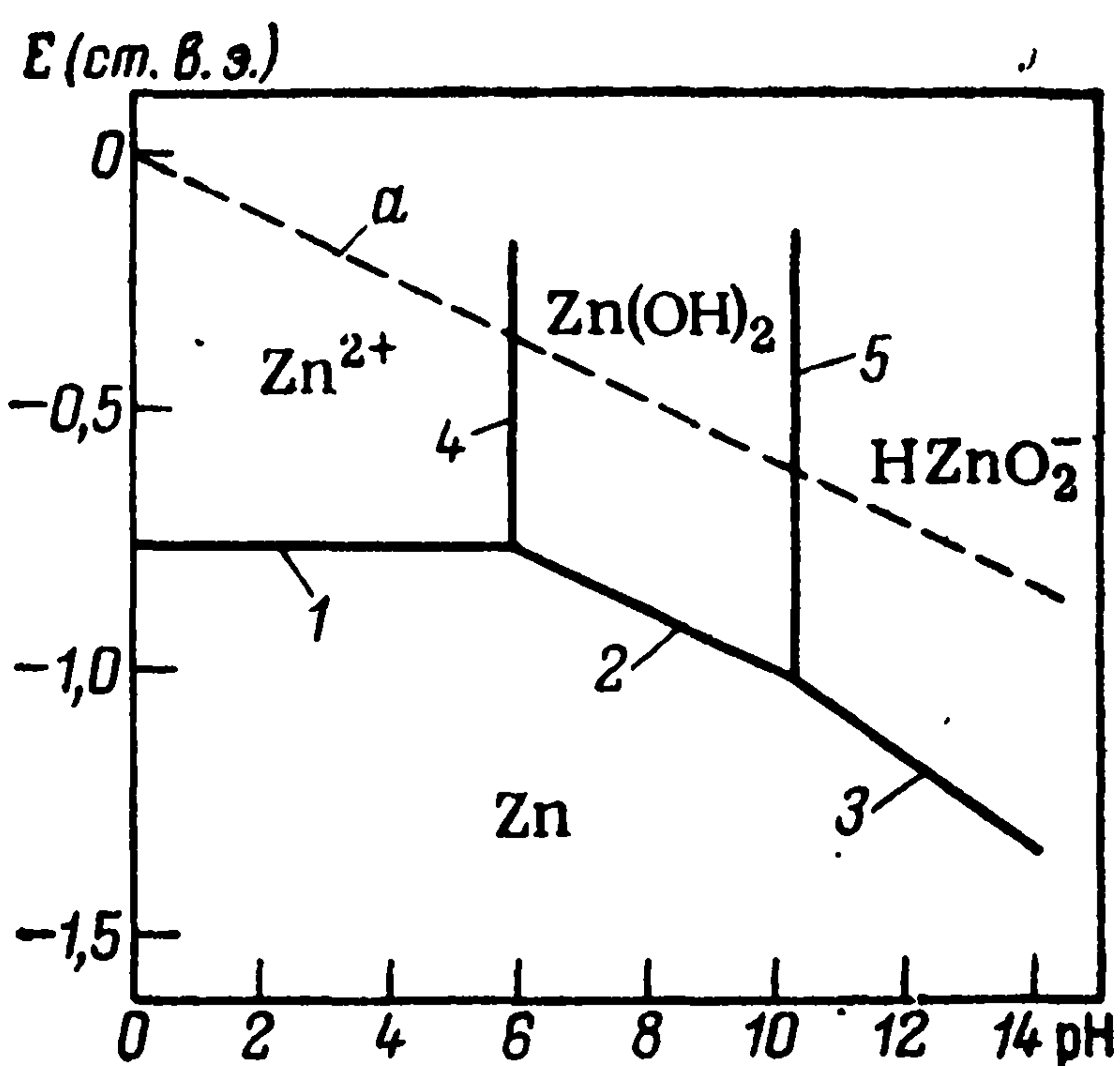
наглядно изобразить в виде диаграммы состояния, построенной в координатах E , pH . Диаграммы такого рода были предложены в 1945 г. М. Пурбэ и получили название диаграмм Пурбэ.

На рис. 3.1 в качестве примера в упрощенном виде представлена диаграмма Пурбэ для цинкового электрода в интервале pH от 0 до 14. По оси ординат отложены значения электродных потенциалов в шкале ст. в. э. при активностях ионов Zn^{2+} и $HZnO_2^-$ 1 моль/кг. Сплошные отрезки соответствуют равновесным потенциалам следующих электродных реакций:



Отрезки 4 и 5 отражают соответственно химические равновесия кислотной и щелочной диссоциации $Zn(OH)_2$ с образованием ионов Zn^{2+} и $HZnO_2^-$.

Зоны между сплошными линиями соответствуют областям термодинамической устойчивости определенных веществ, которые указаны в диаграмме. Устойчивость эта относительна. На диаграмме пунктирная линия a соответствует равновесному потенциалу водородного электрода. Металлический цинк, линии превращения которого расположены ниже линии для водородного электрода, может окисляться с одновременным выделением водорода (см. разд. 2.5.1).



3.7.4. Электродные потенциалы в неводных электролитах

Для каждого типа неводного электролита (неводные растворы, расплавы, твердые электролиты) можно выбрать подходящие электроды сравнения, измерить потенциалы других электродов и составить таблицы электродных потенциалов. Как правило, последовательность реакций (электродов) в ряду сильно не изменяется: как в водной, так и в других средах сильный восстановитель, например литий, будет иметь более отрицательный потенциал, чем более слабый восстановитель, например медь.

Вместе с тем электродные потенциалы, измеренные для разных типов электролитов, нельзя количественно сопоставлять между собой, даже если использовать один и тот же электрод сравнения. Дело в том, что межэлектролитные потенциалы на границе разнородных электролитов опытно не определяемы. Поэтому значения электродных потенциалов измеряют для каждого типа электролита в отдельности.

Для качественного сопоставления значений электродных потенциалов в разных средах иногда пользуются модельными представлениями и допущениями. Так, по предложению

В. А. Плескова (1947 г.) можно считать, что взаимодействие сравнительно большого катиона рубидия (или цезия) с водой и разными неводными растворителями очень мало. Поэтому химический потенциал этого иона и, следовательно, и гальвани-потенциал на границе рубидий/раствор для всех сред примерно одинаковы. Тогда, если потенциалы всех остальных электродов в каждой среде относить к рубидиевому электроду сравнения, в первом приближении получают универсальную шкалу потенциалов.

3.7.5. Температурный коэффициент электродных потенциалов

Значения э. д. с. гальванических цепей и электродные потенциалы определяют обычно в изотермических условиях, когда все звенья цепи и, в частности, обе контактные границы электродов с электролитом находятся при одной и той же температуре. При изменении этой температуры значения э. д. с. тоже изменяются. Согласно известному термодинамическому уравнению Гиббса — Гельмгольца, которое для электрохимических систем может быть записано в виде

$$-d\Delta G_m/dT \equiv nF (d\varepsilon/dT) = \Delta H_m - \Delta G_m = T\Delta S_m, \quad (3.63)$$

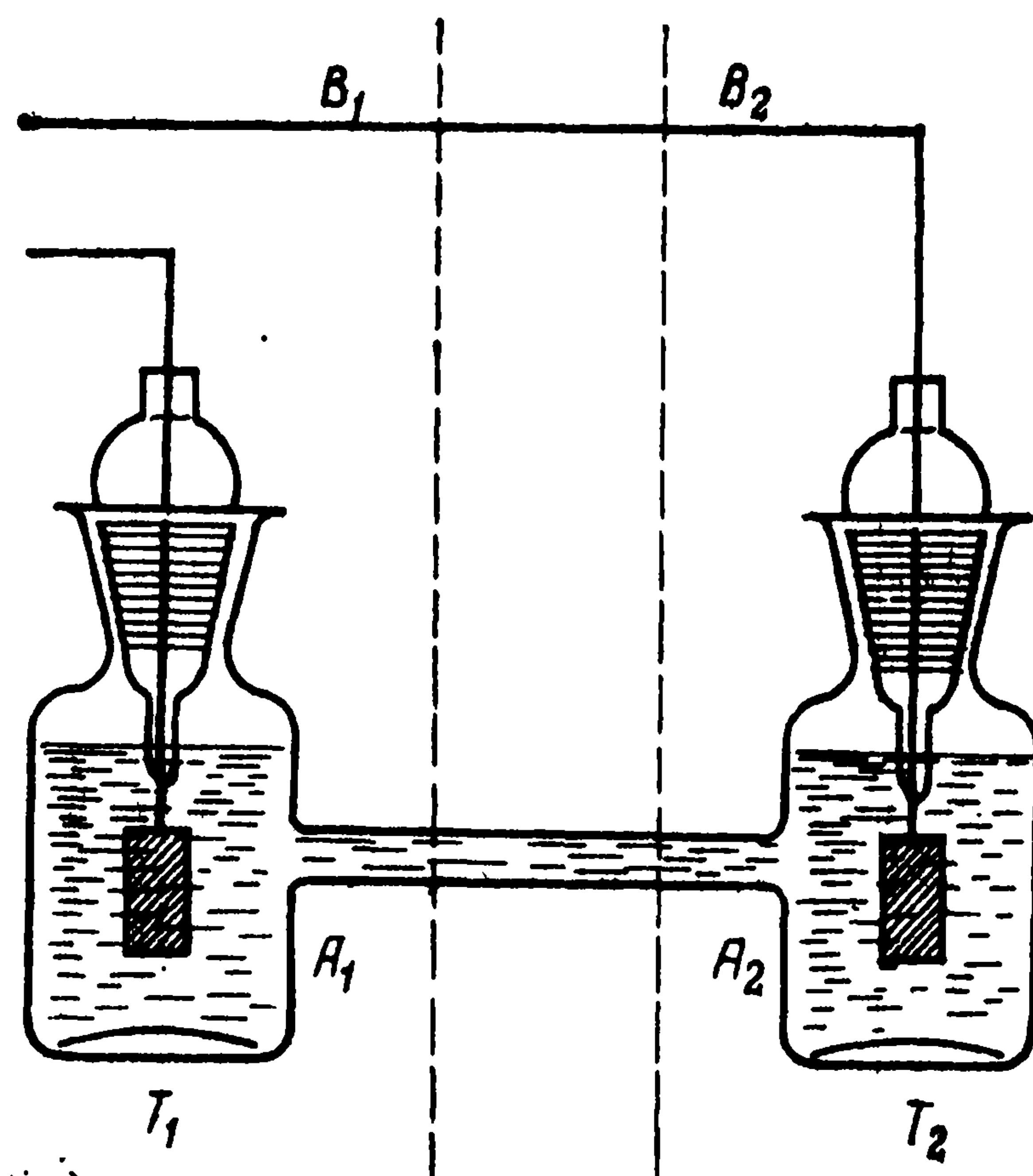
температурный коэффициент э. д. с. изотермической цепи связан с изменением энтропии при протекании токообразующей реакции.

При изменении температуры меняются значения гальвани-потенциалов всех границ раздела, и по измеренному значению $d\varepsilon/dT$ нельзя судить о температурном коэффициенте гальвани-потенциала отдельного электрода. Точно так же температурный коэффициент электродного потенциала зависит от температурного коэффициента гальвани-потенциала электрода сравнения и поэтому не является характеристикой только исследуемого электрода.

Уравнение Гиббса — Гельмгольца связывает также температурный коэффициент гальвани-потенциала отдельного электрода с энергетическими эффектами или с изменением энтропии протекающей на его поверхности электродной реакции. Однако поскольку эти параметры для изолированной электродной реакции (в отличие от общей токообразующей реакции) опытно не определяемы, это уравнение не может быть использовано для расчета данного температурного коэффициента.

Можно было бы попытаться измерить температурный коэффициент гальвани-потенциала отдельного электрода в неизотермических условиях, когда изменяется температура T_2 только исследуемого электрода, в то время как электрод сравнения остается при постоянной температуре T_1 и сохраняет постоянное значение гальвани-потенциала (рис. 3.2). Однако в этом случае измеряемое значение э. д. с. будет искажено новым яв-

Рис. 3.2. Неизотермическая гальваническая цепь



лением — изменением электростатического потенциала внутри одного и того же проводника из-за наличия в нем градиента температуры (эффект Томсона, 1856 г.). Градиенты потенциала возникают даже в отсутствие тока как в электролите (между точками A_1 и A_2), так и в металлических проводниках (между точками B_1 и B_2). Значения этих градиентов потенциала не могут быть определены.

Таким образом, температурный коэффициент гальвани-потенциала отдельного электрода не может быть ни измерен, ни вычислен. Измеряемые значения температурных коэффициентов электродных потенциалов зависят от природы используемого электрода сравнения.

В связи с этим пользуются особой шкалой температурных коэффициентов электродных потенциалов: условно принимают температурный коэффициент потенциала стандартного водородного электрода равным нулю, т. е. считают значение $E^\circ_A(\text{H}^+, \text{H}_2)$ равным нулю для любой температуры. Путем измерения э. д. с. в изотермических условиях сопоставляют температурный коэффициент потенциала других электродов с температурным коэффициентом стандартного водородного электрода.

Глава 4

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

4.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Диффузия в многокомпонентных системах, например в растворах, возникает при неравномерном распределении концентрации хотя бы одного из компонентов и направлена на выравнивание этой концентрации.

Из опытных данных следует, что плотность потока диффузии пропорциональна градиенту концентрации диффундирующего вещества

$$J_{d,j} = -D_j \text{grad } c_j \quad (4.1)$$

(первый закон Фика, 1855 г.). В этом уравнении знак минус означает, что поток диффузии направлен в сторону уменьшаю-

щейся концентрации. Коэффициент пропорциональности D_j называют коэффициентом диффузии данного вещества ($\text{м}^2/\text{с}$).

В случае диффузии ионов в растворах или других электролитах уравнение (4.1) соблюдается только при невысоких концентрациях диффундирующего вещества. При больших концентрациях пропорциональность между потоком и градиентом концентрации нарушается, т. е. коэффициент D_j перестает быть постоянным.

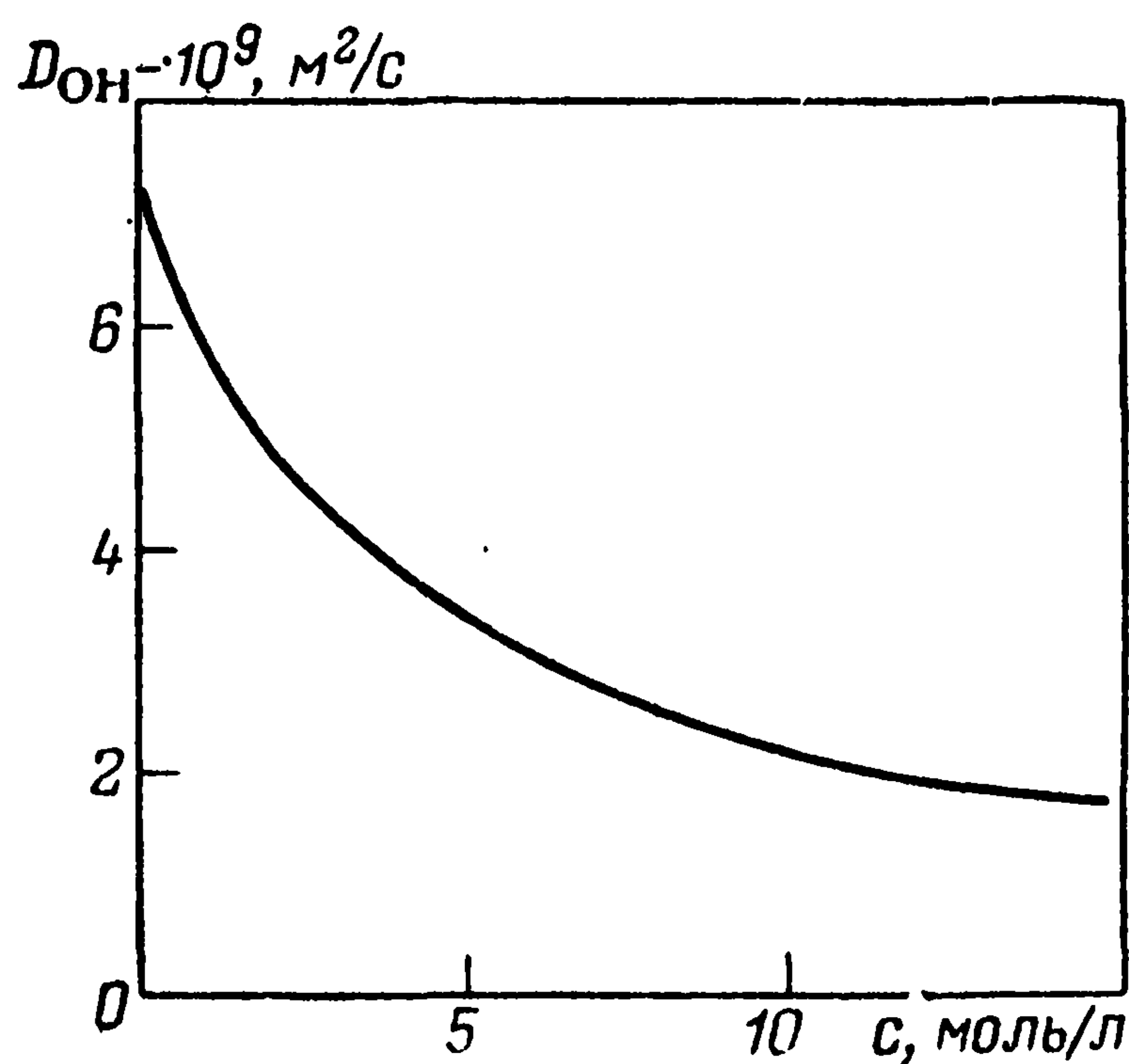
Одна из возможных причин отклонений от первого закона Фика состоит в том, что процесс диффузии направлен скорее на выравнивание химического потенциала (термодинамической активности) вещества, а не его концентрации. Поэтому уравнение иногда изображают в виде

$$J_{d,j} = -D_{a,j} \text{grad } a_j. \quad (4.2)$$

Однако и в таком виде уравнение недостаточно точно передает опытные результаты в не очень разбавленных растворах и коэффициент $D_{a,j}$ также не остается постоянным при изменении концентрации. Это вызвано сложностью диффузионных процессов, в частности переносом диффундирующими ионами молекул растворителя, входящих в сольватные оболочки, и обратным переносом растворителя. Поскольку уравнение (4.2) не имеет заметных преимуществ перед уравнением (4.1), при рассмотрении диффузионных процессов чаще пользуются последним уравнением. Оно проще для практического применения, так как не требует знания коэффициентов активности. Все отступления от пропорциональности между потоком диффузии и градиентом концентрации учитываются тем, что в реальных системах коэффициент диффузии D_j рассматривают как параметр, значение которого зависит от концентрации.

В разбавленных водных растворах значение коэффициентов диффузии большинства ионов, а также многих нейтральных веществ близки между собой и колеблются при комнатной температуре в пределах $(0,6 \div 2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. С увеличением концентрации раствора значения коэффициентов диффузии, как правило, заметно уменьшаются (рис. 4.1).

Подвижность ионов u_j зависит от коэффициента торможения θ_j в данной среде [уравнение (1.8)]. Очевидно, что этот коэффициент также влияет на значение коэффициента диффузии. Для установления этой связи будем считать, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала; т. е. в идеальном растворе



$$f_d = -\text{grad } \mu_j = -RT \text{ grad } (\ln c_j) = -(RT/c_j) \text{ grad } c_j \quad (4.3)$$

(знак минус указывает, что сила действует в направлении уменьшения химического потенциала). Согласно уравнению (1.6), получаем

$$J_{d,j} = -(RT/\theta_j) \text{ grad } c_j. \quad (4.4)$$

Рис. 4.1. Зависимость коэффициента диффузии ионов ОН^- в растворах КОН от концентрации при 25°С

Сравнивая уравнения (4.1) и (4.4), видим, что

$$D_j = RT/\theta_j. \quad (4.5)$$

Из зависимостей (1.8) и (4.5) окончательно вытекает, что

$$D_j = u_j [RT/(|z_j| F)] \quad (4.6)$$

(уравнение Эйнштейна, 1905 г.). Это уравнение справедливо в разбавленных растворах. Можно вывести аналогичное уравнение с учетом коэффициентов активности, но по изложенным выше причинам в концентрированных растворах оно также недостаточно точно описывает опытные данные.

Аналогично уравнению (4.6) можно связать коэффициент диффузии с числом переноса данного иона [через уравнение (1.13) или с его ионной электропроводностью $\lambda_j \equiv |z_j| F u_j$

$$D_j = t_j \sigma RT / (z_j^2 F^2 c_j) = \lambda_j RT / (z_j^2 F^2). \quad (4.7)$$

Приведенные уравнения имеют большое значение, так как позволяют вычислить значения коэффициентов диффузии ионов из экспериментально легче измеряемых значений u_j , t_j или λ_j .

Необходимо иметь в виду, что использование уравнения (4.4) не вполне обосновано. Дело в том, что диффузия не является результатом действия внешней силы на каждую отдельную частицу (как, например, при миграции ионов в электрическом поле), а является следствием теплового, молекулярно-кинетического движения этих частиц. Это движение («блуждание») происходит хаотично по всем направлениям, но каждая отдельная частица через время t оказывается на некотором расстоянии от первоначальной точки в каком-то определенном направлении. Если в системе имеются два контактирующих участка α и β (рис. 4.2) с разной концентрацией частиц, например $c_j^{(\alpha)} > c_j^{(\beta)}$, то в результате теплового движения какое-то количество частиц из каждого участка проникает через поверхность раздела в соседний участок. Из-за большей концентрации число частиц, достигающих поверхность со стороны α , больше числа частиц, достигающих поверхность со стороны β .

Пусть координата рассматриваемой поверхности раздела $x=0$. Обозначим через Δ среднее квадратичное значение смещения частицы вдоль оси x за время t . Рассмотрим зону от $x=-\Delta$ до $x=\Delta$. Можно считать, что за время t через поверхность слева направо, т. е. от α в β , перейдет половина частиц, находящихся в левой зоне (вторая половина частиц удаляется от поверхности). Плотность этого потока \vec{J}_j , очевидно, равна $c_j^{(\alpha)} \Delta / (2t)$. Аналогично для потока через поверхность в обратном направлении имеем $\vec{J}_j = c_j^{(\beta)} \Delta / (2t)$. Если Δ мало и концентрация плавно меняется с координатой x , то $c_j^{(\alpha)} - c_j^{(\beta)} \approx -(dc_j/dx) \Delta$ (в данном примере значение производной отрицательно). С учетом этих значений получаем для результирующего потока слева направо

$$J_j = \vec{J}_j - \overleftarrow{J}_j = -[\Delta^2 / (2t)] dc_j / dx. \quad (4.8)$$

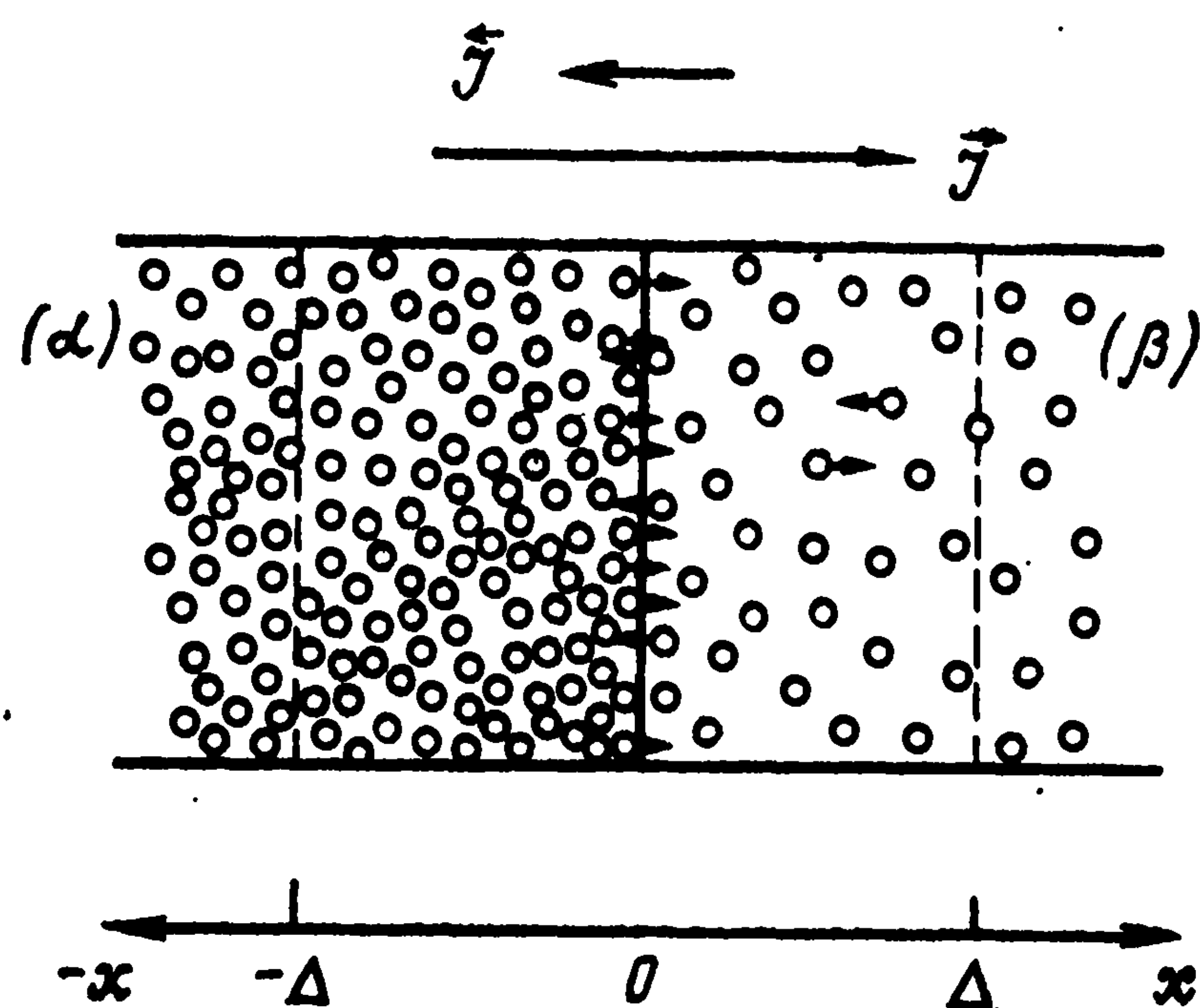


Рис. 4.2. Граница контакта двух растворов разной концентрации [к выводу уравнения (4.9)]

Сравнение уравнений (4.1) и (4.8) выявляет важную связь макрокинетического параметра D_j и молекулярно-кинетического параметра Δ

$$D_j = \Delta^2 / (2t) \quad (9.4)$$

(уравнение Эйнштейна — Смолуховского, 1905 г.).

4.2. ДИФФУЗИЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ТОКА ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОЛИТ

При прохождении тока в растворе электролита концентрация реагирующих веществ вблизи поверхности электрода $c_{s,j}$ изменяется по сравнению с объемной концентрацией $c_{v,j}$. Для веществ, вступающих в реакцию, $c_{s,j} < c_{v,j}$; для продуктов реакции $c_{s,j} > c_{v,j}$. Таким образом, с учетом принятой системы знаков (см. разд. 1.8) значение градиента концентрации у электрода для реагентов всегда положительно, для продуктов всегда отрицательно (как на аноде, так и на катоде, и независимо от знака заряда частиц).

В результате установления градиентов концентрации возникают диффузионные потоки. Слой электролита, в пределах которого концентрация изменяется и в котором имеет место диффузионный перенос вещества, называют диффузионным слоем. Толщина этого слоя δ (длина пути диффузии) зависит от устройства ячейки и от интенсивности конвективных потоков (подробнее см. разд. 4.4).

Понятие поверхностной концентрации $c_{s,j}$ требует уточнения. У самой поверхности концентрация ионов изменяется не только в результате реакции, но и из-за наличия двойного электрического слоя. Под термином поверхностной концентрации подразумевают концентрацию на таком расстоянии от поверхности, которое достаточно мало по сравнению с толщиной диффузионного слоя, но на котором уже не сказывается наличие д. э. с. Этому условию обычно удовлетворяет точка на расстоянии около 1 нм от поверхности.

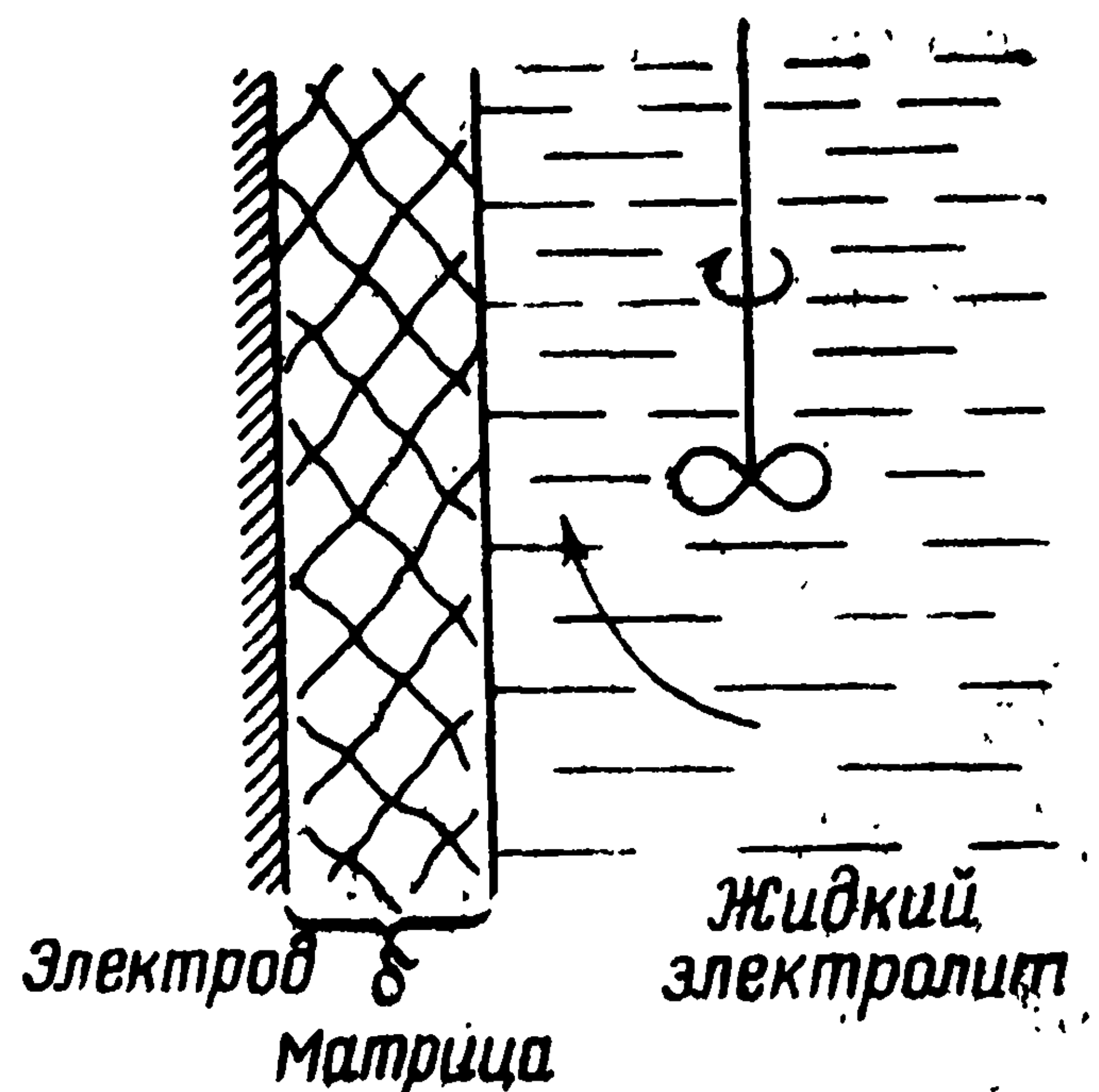
Изменение поверхностных концентраций компонентов при прохождении тока приводит к двум важным последствиям — к изменению потенциала электрода и к ограничению максимально возможного значения тока в ячейке из-за установления предельного значения диффузионного потока. Первое из них будет рассмотрено в разд. 6.3, второе — в настоящей главе.

Суммарный поток каждого вещества через диффузионный слой состоит из миграционной, диффузионной и конвективной составляющих. Значение суммарной плотности потока определяется балансным уравнением (1.49)

$$\bar{v}_j |i| / (nF) = J_j = J_{d,j} + J_{m,j} + J_{kv,j} \quad (4.10)$$

В настоящем параграфе рассмотрим диффузионные процессы в электрохимических системах, не осложненные миграцией и конвекцией. Для исключения миграции рассмотрим поведение незаряженных компонентов реакции. Примем, что толщи-

Рис. 4.3. Диффузионный слой постоянной толщины



на диффузионного слоя δ постоянна. Такие условия могут быть реализованы, например, с помощью пористой матрицы толщиной δ , заполненной электролитом и прижатой к электроду (рис. 4.3). В порах матрицы конвекция жидкости почти отсутствует. На наружной поверхности матрицы с помощью интенсивного перемешивания раствора можно поддерживать концентрацию вещества, достаточно близкую к исходной.

Влияние миграции на диффузию будет рассмотрено в разд. 4.3, а влияние конвекции — в разд. 4.4.

В электрохимических системах с плоскими электродами все потоки в пределах диффузионного слоя всегда линейны (одномерны). Для электродов другой конфигурации, например цилиндрической, линейность сохраняется, если толщина δ заметно меньше радиуса кривизны поверхности.

В стационарных условиях для линейного потока плотность суммарного потока по всему пути (по всей толщине слоя δ) должна быть постоянной. В нашем случае постоянна плотность диффузионного потока, поэтому градиент концентрации в пределах слоя δ тоже постоянен и может быть выражен через конечные разности

$$\text{grad } c_j \equiv dc_j/dx = \Delta c_j / \delta, \quad (4.11)$$

где

$$\Delta c_j \equiv c_{V,j} - c_{S,j}.$$

Таким образом, уравнение для диффузионного потока приобретает вид

$$J_{d,j} = -D_j \Delta c_j / \delta = -\kappa_j \Delta c_j, \quad (4.12)$$

где $\kappa_j \equiv D_j / \delta$ — константа диффузионного потока (м/с).

Для рассматриваемого случая балансное уравнение имеет вид

$$|i| = -(n/\bar{v}_j) F \kappa_j \Delta c_j, \quad (4.13)$$

т. е. разность концентраций в объеме и у поверхности пропорциональна плотности тока.

Предельный ток для реагента. Для реагента $\bar{v}_j = -v_j < 0$ и уравнение (4.13) может быть изображено в виде

$$|i| = (n/v_j) F \kappa_j \Delta c_j. \quad (4.14)$$

Если задана плотность тока i и известны остальные параметры, то из этого уравнения может быть определена поверх-

поверхностная концентрация

$$c_{S,j} = c_{V,j} - v_j |i| / (nF\kappa_j). \quad (4.15)$$

При увеличении плотности тока поверхностная концентрация снижается. После достижения определенного критического тока

$$|i_{l,j}| = (n/v_j) F\kappa_j c_{V,j} \quad (4.16)$$

поверхностная концентрация реагента обращается в нуль. Этой плотности тока соответствует максимально возможный градиент концентрации $c_{V,j}/\delta$; дальнейшее возрастание диффузионного потока невозможно. Параметр $i_{l,j}$ — иногда его обозначают $i_{d,j}$ — называют предельной диффузионной плотностью тока по отношению к данному компоненту j .

Используя выражение для предельной диффузионной плотности тока, поверхностную концентрацию можно также представить в виде

$$c_{S,j} = c_{V,j} (1 - |i/i_{l,j}|). \quad (4.17)$$

Наличие предельного тока — характерное отличие гальванической цепи от цепи с чисто электронными проводниками.

Предельный ток для продукта реакции. Здесь $\bar{v}_j = v_j > 0$ и

$$|i| = -(n/v_j) F\kappa_j \Delta c_j, \quad (4.18)$$

$$c_{S,j} = c_{V,j} + v_j |i| / (nF\kappa_j). \quad (4.19)$$

В этом случае концентрация у поверхности увеличивается и возможно установление предельного состояния иной природы, связанного с достижением предела растворимости данного вещества. Выпадающий осадок экранирует поверхность электрода и затрудняет дальнейшее увеличение тока. Значение предельного тока зависит от характера образующегося осадка и менее воспроизводимо, чем в предыдущем случае; в частности, оно может зависеть от времени.

Используя уравнение (4.16), можно поверхностную концентрацию представить в виде

$$c_{S,j} = c_{V,j} (1 + |i/i_{l,j}|), \quad (4.20)$$

однако здесь предельный ток относится не к данной, а к обратной реакции (в ходе которой частицы j расходуются).

В общем виде выражение для поверхностной концентрации любого вещества (реагента, продукта) описывается выражением

$$c_{S,j} = c_{V,j} [1 + (\text{sign } \bar{v}_j) |i/i_{l,j}|] \quad (4.21)$$

или, с учетом тождества (1.50),

$$c_{S,j} = c_{V,j} [1 + (\text{sign } \bar{v}_j) i / |i_{l,j}|]. \quad (4.22)$$

Ключевое вещество. В большинстве электрохимических реакций участвует несколько реагирующих веществ и (или)

продуктов. Для всех из них поверхностные концентрации изменяются. При увеличении плотности тока предельное состояние для одного из них обычно достигается раньше, чем для других. Такое вещество называют ключевым. Значение реального предельного тока в системе соответствует предельному току ключевого вещества, т. е. определяется его параметрами, в частности его концентрацией.

4.3. МИГРАЦИОННЫЙ И ДИФфуЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ

4.3.1. Система балансных уравнений

Уравнение для общего потока ионов, на которые одновременно действуют электростатическое поле E [см. уравнение (1.9)] и градиенты концентрации [см. уравнение (4.1)], имеет вид

$$J_j = (\text{sign } z_j) c_j u_j E - D_j \text{grad } c_j \quad (4.23)$$

(уравнение Нернста — Планка, 1890 г.).

Подставляя значение J_j в балансное уравнение (4.10) и учитывая равенство (4.6), связывающее параметры u_j и D_j , получим

$$|i| = (n/\bar{v}_j) F D_j [z_j c_j E F / (RT) - \text{grad } c_j]. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) выполняется для каждого из видов ионов, участвующих в реакции. Оно должно также выполняться для ионов, не участвующих в реакции ($\bar{v}_j = 0$, $J_j = 0$, но $J_{d,j} = -J_{m,j} \neq 0$). Для незаряженных компонентов реакции ($z_j = 0$, но $\bar{v}_j \neq 0$) балансное уравнение (4.24) переходит в уравнение (4.13).

Общее число балансных уравнений соответствует числу N всех таких компонентов в электролите. Неизвестными в этих уравнениях являются установившиеся значения напряженности E и градиентов $\text{grad } c_j$. Так как концентрации ионов связаны условием электронейтральности (1.2), между градиентами существует связь

$$\sum z_j \text{grad } c_j = 0, \quad (4.25)$$

т. е. независимыми являются градиенты $N-1$ компонентов. Таким образом получается система из N уравнений с N неизвестными, которая может быть решена. Это означает, что в системе действительно может быть реализовано стационарное состояние с полным балансом по зарядам и по веществу и с однозначными значениями параметров (напряженности, распределения концентрации).

4.3.2. Напряженность поля в электролите

При наличии градиентов концентрации выражение для общей плотности тока вместо уравнения (1.11) принимает вид [с учетом уравнения (4.23)]

$$i = \sum i_j = FE \sum |z_j| c_j u_j - F \sum z_j D_j \text{grad } c_j \quad (4.26)$$

Решая это уравнение относительно напряженности E и учитывая соотношение (1.12), находим

$$E = i/\sigma + (F/\sigma) \sum z_j D_j \text{grad } c_j = E_{\text{ом}} + E_d. \quad (4.27)$$

Таким образом, напряженность поля в электролите при прохождении тока определяется двумя составляющими: омической составляющей $E_{\text{ом}}$, пропорциональной плотности тока, и диффузионной E_d , зависящей от градиентов концентрации. Эта составляющая возникает только при заметном различии значений D_j отдельных ионов; если коэффициенты диффузии всех ионов одинаковы, значение E_d равно нулю [ср. уравнения (4.27) и (4.25)]. Появление второй составляющей — характерная особенность электрохимической системы, в которой имеются градиенты концентраций ионов. Эта составляющая может существовать и в отсутствие тока. При прохождении тока через электролит она приводит к отклонению от закона Ома.

При учете уравнения (4.7) диффузионную напряженность можно выразить с использованием параметров t_j или λ_j :

$$E_d = (RT/F) \sum (t_j/z_j) \text{grad} (\ln c_j) = \\ = (RT/F) \left[\sum (\lambda_j/z_j) \text{grad } c_j \right] / \left(\sum \lambda_j c_j \right). \quad (4.28)$$

Здесь параметр t_j — определяемое уравнением (1.13) число переноса в объеме электролита (где нет концентрационных градиентов). В диффузионном слое, где вещество j переносится не только посредством миграции, но и в результате диффузии, истинное число переноса (отношение парциального тока к общему) отличается от значения t_j .

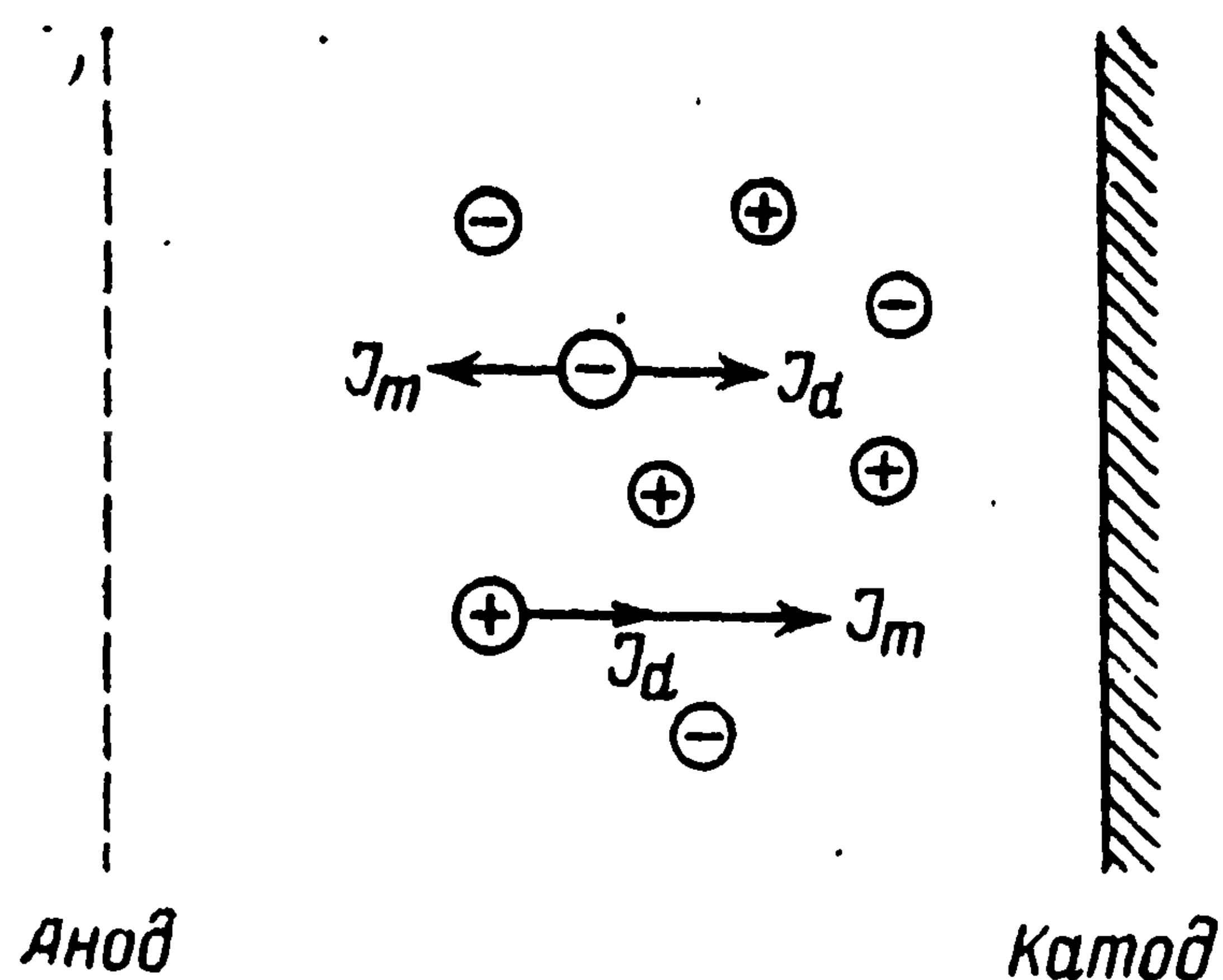
4.3.3. Первый предельный случай: избыток фонового электролита

Часто встречаются случаи, когда в электролите есть один реагирующий ион, концентрация которого невелика, и избыточна концентрация других ионов, не участвующих в реакции. По мере увеличения концентрации этих посторонних ионов электропроводность σ увеличивается и, согласно уравнению (4.27), уменьшается напряженность поля E . В пределе первый член правой части уравнения (4.23) становится малым, и ион будет переноситься в основном диффузией. В этом случае выражение для плотности тока не будет отличаться от уравнения (4.13) для переноса незаряженной частицы; не изменится также вид уравнения для предельного тока.

4.3.4. Второй предельный случай: бинарный электролит

Рассмотрим бинарный раствор электролита M^+A^- , один из ионов которого участвует в реакции; для определенности примем, что на катоде катион восстанавливается до металла.

Рис. 4.4. Миграционные J_m и диффузионные J_d потоки анионов и катионов при катодном осаждении металла из бинарного раствора



При прохождении тока концентрация катионов около поверхности снижается. Из-за условия электронейтральности при этом должна снижаться и концентрация анионов, т. е. общая концентрация электролита c_k . Поскольку концентрации ионов равны соответственно $\tau_+ c_k$ и $\tau_- c_k$, балансные уравнения для обоих ионов имеют вид

$$\bar{v}_+ |i| / (nF) = D_+ \tau_+ [z_+ c_k E F / (RT) - \text{grad } c_k], \quad (4.29)$$

$$\bar{v}_- |i| / (nF) = D_- \tau_- [-|z_-| c_k E F / (RT) - \text{grad } c_k]. \quad (4.30)$$

В стационарном состоянии анион, который в реакции не участвует ($v_- = 0$), не должен перемещаться. Это означает, что диффузионная составляющая потока к поверхности должна полностью компенсироваться миграционной составляющей, направленной от поверхности (рис. 4.4). Для катиона обе составляющие потока направлены к поверхности, т. е. общий поток по модулю больше чисто диффузионного потока. Из уравнения (4.30) с учетом $v_- = 0$ следует для установившейся напряженности поля

$$E = -[RT / (|z_-| F)] (1/c_k) \text{grad } c_k = -[RT / (|z_-| F)] \text{grad } (\ln c_k). \quad (4.31)$$

Это выражение является частным случаем уравнения (4.27) и включает как омическую, так и диффузионную составляющие. Подставляя значение E в уравнение (4.29) и учитывая, что $z_+ / |z_-| = \tau_- / \tau_+$ и в рассматриваемом случае $\bar{v}_+ = -v_+$, находим

$$|i| = (n/v_+) F \tau_+ [1 + (\tau_- / \tau_+)] D_+ \text{grad } c_k. \quad (4.32)$$

Как видно, ток в бинарном электролите увеличивается в $1 + (\tau_- / \tau_+)$ раз по сравнению с чисто диффузионным током при данном градиенте концентрации, который наблюдался бы в присутствии избытка постороннего электролита. Назовем коэффициент

$$\alpha_+ = 1 + (\tau_- / \tau_+) \quad (4.33)$$

фактором превышения общего тока над диффузионным током. Для симметричного электролита ($\tau_- = \tau_+$) $\alpha_+ = 2$; для электролитов типа ZnCl_2 и Ag_2SO_4 значения α_+ соответственно равны 3 и 1,5.

Если реагентом является анион на аноде, то аналогично

$$\alpha_- = 1 + (\tau_+ / \tau_-). \quad (4.34)$$

Как вытекает из уравнения (4.32), для бинарного электролита градиент концентрации при заданной плотности тока по-

стоянен и не зависит от координаты. Поэтому можно, как и раньше, переходить от градиента к разности концентрации в объеме и поверхности

$$|i| = (n/v_j) F \alpha_j \kappa_j \Delta c_j. \quad (4.35)$$

Отсюда следует, что для реагента — иона предельный ток вместо уравнения (4.16) выражается уравнением

$$|i_{l,j}| = (n/v_j) F \alpha_j \kappa_j c_{V,j}. \quad (4.36)$$

Уравнения (4.21) и (4.22) для расчета поверхностных концентраций остаются справедливыми, если в них использовать данное значение предельного тока.

4.3.5. Общий случай

В общем случае электролит может содержать несколько видов реагирующих ионов, но не содержать явного избытка постороннего электролита. Расчет значений миграционных токов [или коэффициентов α_j в уравнениях типа (4.35)] тогда очень сложен и требует использования ЭВМ.

Часто необходима только качественная оценка — увеличивает или уменьшает миграция предельный ток по сравнению с чисто диффузионным предельным током, т. е. больше или меньше единицы значения α_j . Очевидно, что α_j больше единицы, если направления миграции и диффузии совпадают. Это наблюдается в четырех случаях: для катионов, являющихся реагентами в катодной или продуктами в анодной реакциях, и для анионов, являющихся реагентами в анодной или продуктами в катодной реакциях. В остальных четырех случаях $\alpha_j < 1$. Типичный пример последнего случая — катодное осаждение металлов из комплексных анионов.

Расчет показывает, что в общем случае при наложении миграции плотность диффузионного потока в пределах диффузионного слоя уже непостоянна. Поэтому в зависимости от координаты x также изменяется значение градиента концентраций, и уравнение (4.11) остается справедливым только для среднего значения градиента.

4.3.6. Диффузия в бинарном электролите в отсутствие тока

Рассмотрим диффузионный перенос в бинарном электролите в отсутствие тока. Пусть в начальный момент из-за действия каких-то внешних сил образовался градиент концентрации $\text{grad } c_k$. В системе начинается диффузионный перенос ионов в сторону меньших концентраций. Поскольку в общем случае коэффициенты диффузии катиона и аниона различны, диффузионные потоки этих ионов тоже будут разными. Это приведет к частичному разделению зарядов и к возникновению электрического поля, задерживающего продвижение быстрых и ускоряющего продвижение более медленных ионов. В конце концов установится стационарное состояние, при котором суммарное (миграционное и диффузионное) перемещение обоих ионов происходит в

эквивалентных количествах, т. е. как бы в виде электронейтрального соединения.

Согласно уравнению (4.28) и при учете, что в бинарном растворе в соответствии с уравнениями (1.19) и (4.6) параметр t_j может быть представлен в виде $z_j D_j / (z_+ D_+ + |z_-| D_-)$, получаем для устанавливающейся диффузионной напряженности

$$E_d = \frac{D_+ - D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \text{grad} (\ln c_k). \quad (4.37)$$

Общий поток электролита в целом складывается стехиометрически из потоков катиона и аниона:

$$J_k = (1/\tau_+) J_+ + (1/\tau_-) J_-. \quad (4.38)$$

Подставляя значения потоков ионов из уравнения (4.23) и используя полученное значение E_d , легко показать, что

$$J_k = -D_k \text{grad} c_k, \quad (4.39)$$

где D_k — эффективный коэффициент диффузии электролита в целом, равный

$$D_k = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} = \frac{(\tau_+ + \tau_-) D_+ D_-}{\tau_- D_+ + \tau_+ D_-}. \quad (4.40)$$

Параметр D_k представляет собой некоторое усредненное (с учетом зарядности) значение коэффициентов диффузии ионов.

Если для данного электролита коэффициенты диффузии обоих ионов одинаковы, эффективный коэффициент диффузии электролита совпадает с коэффициентом диффузии ионов. Диффузионная напряженность поля в этом случае равна нулю.

4.4. КОНВЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС

Конвективный перенос — это перенос вещества вместе с движущейся средой, например перенос растворенного вещества в потоке жидкости. Если v — линейная скорость движения среды и c_j — концентрация вещества, то конвективный поток равен

$$J_{kv,j} = v c_j. \quad (4.41)$$

В растворе электролита вследствие электронейтральности среды конвективный поток всегда электронейтрален.

В электрохимических ячейках часто происходит конвективный перенос компонентов реакции к (или от) поверхности электрода. В этом случае балансное уравнение, характеризующее подвод и убыль компонентов, должно быть записано в общем виде (4.10). Однако это уравнение требует разъяснения. При прохождении тока значения миграционных и диффузионных потоков (значения напряженности поля и градиентов концентраций) для любой плотности тока самопроизвольно устанавливаются таким образом, чтобы выполнялось условие (4.24). В отличие от этого конвективный поток зависит от произвольно выбранных значений скорости потока v и концентрации компонента, т. е. определяется независимо от выбранного значения плотности тока. Поэтому в балансном уравнении (4.10) должен фигурировать не общий конвективный поток, а только доля, соответствующая реальному потреблению реа-

гента из потока или реальному выделению продукта в поток. Эта доля определяется как разность потоков, отходящих от электрода и подходящих к нему.

$$\Delta J_{kv,j} = v(c_j' - c_j), \quad (4.42)$$

где c_j' — концентрация вещества j в отходящем потоке (положительным считается направление потока от электрода, см. разд. 1.8).

Примем далее в этом параграфе, что миграционный перенос отсутствует (незаряженные компоненты реакции или наличие избытка постороннего электролита).

Проведем оценку соотношения диффузионного и максимального конвективного потоков $J_{d,j}/J_{kv,j}$ [$= D_j \text{grad} c_j / (v c_j)$]. Градиент концентрации равен по порядку величин c_j/δ . Поэтому

$$J_{d,j}/J_{kv,j} \approx D_j/(\delta v). \quad (4.43)$$

В водных растворах $D_j \approx 10^{-9}$ м²/с; типичное значение δ — 10^{-4} м. Отсюда вытекает, что конвективный и диффузионный перенос сравнимы уже при ничтожной линейной скорости жидкостного потока 10^{-5} м/с. При большей скорости превалирует конвекция.

Различают два направления конвективных потоков в электрохимических системах: перпендикулярно к поверхности электрода — проточный электрод и вдоль его поверхности — обтекаемый электрод.

4.4.1. Проточный электрод

Схема проточного электрода изображена на рис. 4.5. Сам электрод может иметь вид сетки или пористой пластины. Примем для упрощения, что все конвективные потоки заведомо больше диффузионных потоков. Тогда балансное уравнение примет вид

$$|i| = (n/\bar{v}_j) F v (c_j' - c_j). \quad (4.44)$$

Это уравнение можно использовать для расчета изменений концентраций в потоке при прохождении через электрод. Оно указывает, что существует предельный конвективный ток

$$|i_{l,j}^{(kv)}| = (n/\bar{v}_j) F v c_j, \quad (4.45)$$

соответствующий снижению концентрации ключевого реагента в отходящем потоке до нуля.

4.4.2. Обтекаемый электрод

Обтекание электрода потоком жидкости наблюдается в электрохимических ячейках, в которых жидкий электролит размещается с помощью мешалок или путем циркуляции.

Характер потока жидкости вблизи поверхности твердого тела зависит от скорости потока v , от характерного линейного размера тела L и от кинематической вязкости $\nu_{\text{кин}}$ (равной отношению обычной реологической вязкости η к плотности жид-

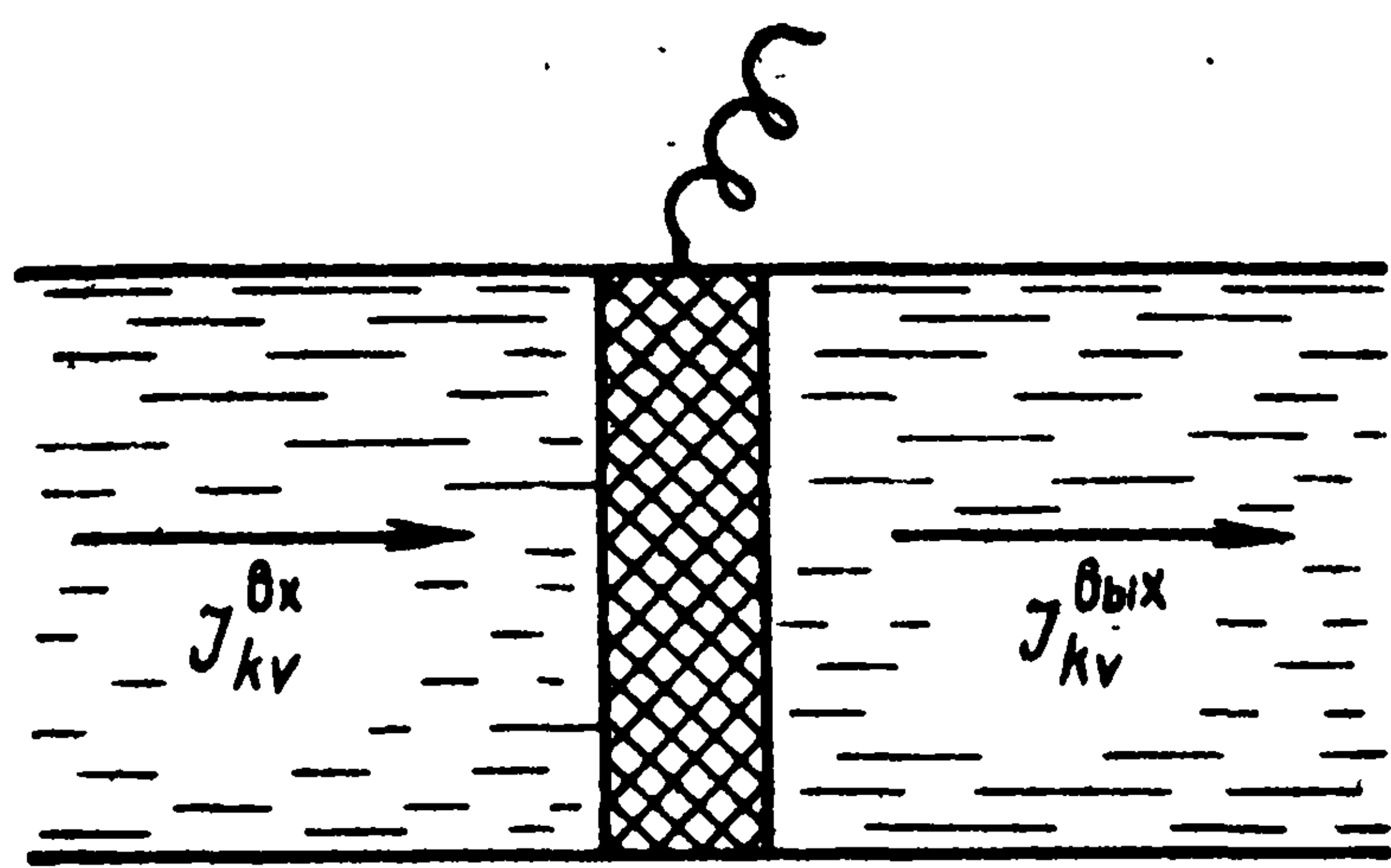


Рис. 4.5. Схема проточного электрода

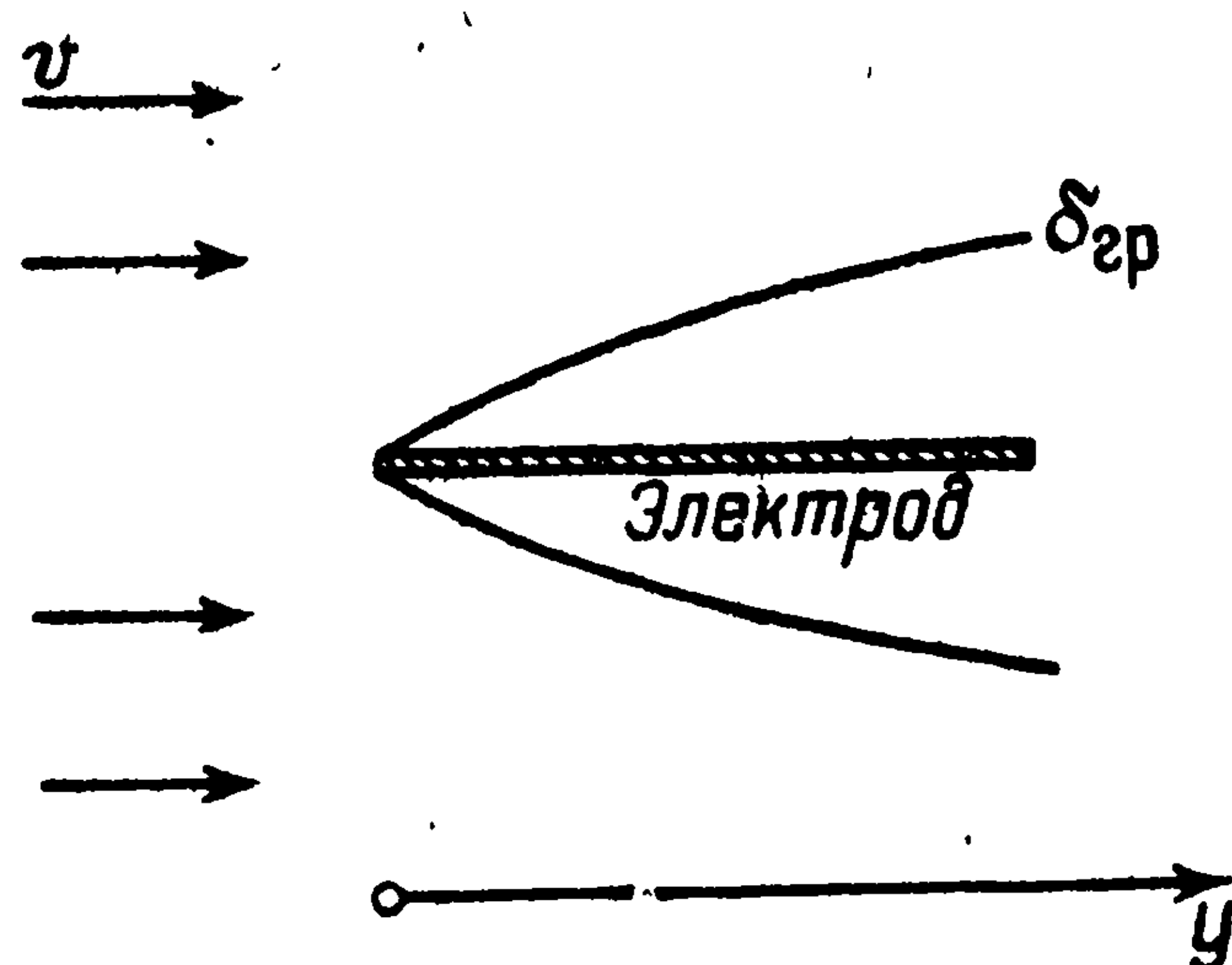


Рис. 4.6. Схема обтекаемого электрода

кости ρ). Удобным критерием является безразмерный параметр $Re \equiv vL/\nu_{кин}$, называемый числом Рейнольдса. Если это число меньше некоторого критического значения (для шероховатой поверхности $\sim 10^3$, для гладкой $\sim 10^5$), то поток ламинарен — жидкость движется послойно, параллельно поверхности. При больших значениях числа Рейнольдса (при большой скорости потока) движение становится турбулентным, и в потоке возникают хаотичные завихрения. Мы будем рассматривать только ламинарное течение жидкости.

В потоке жидкости тонкий слой, непосредственно прилегающий к твердому телу, удерживается молекулярными силами и не движется. Скорость движения жидкости по отношению к твердому телу нарастает от нулевой у самой поверхности до объемной скорости v , которая достигается на некотором расстоянии от поверхности. Зону, в которой скорость изменяется, называют гидродинамическим пограничным слоем Прандтля.

Гидродинамическая теория показывает, что толщина $\delta_{гр}$ пограничного слоя не постоянна, а увеличивается по мере увеличения расстояния y от точки набегающего потока на поверхность (рис. 4.6); она также зависит от скорости потока

$$\delta_{гр} \approx \nu_{кин}^{1/2} y^{1/2} v^{-1/2}. \quad (4.46)$$

Существенно, что даже при сильном перемешивании у самой поверхности электрода всегда имеется тонкий слой неподвижной жидкости, в пределах которого конвекция отсутствует и реагирующее вещество перемещается только под влиянием диффузии и миграции. В этом случае градиент концентрации $(grad c_j)_{x=0}$ максимален и (в отсутствие конвекции) определяется балансным уравнением

$$\bar{v}_j |i| / (nF) = -D_j (grad c_j)_{x=0}. \quad (4.47)$$

В противоположность этому в объеме градиенты концентрации выравниваются только за счет конвекции, и диффузия практически не сказывается. В переходной области имеет место как диффузионный, так и конвективный перенос. По мере удаления от поверхности значение градиента концентрации постепенно падает до нуля.

Диффузию в конвективном потоке называют конвективной диффузией. Слой, в пределах которого сказывается диффузионный перенос (диффузионный слой), не совпадает с гидродинамическим пограничным слоем. Одна из важных задач теории — расчет толщины δ диффузионного слоя. Поскольку переход от конвекции к диффузии является постепенным, понятие «толщина диффузионного слоя» несколько неопределенно. Практически эту толщину оп-

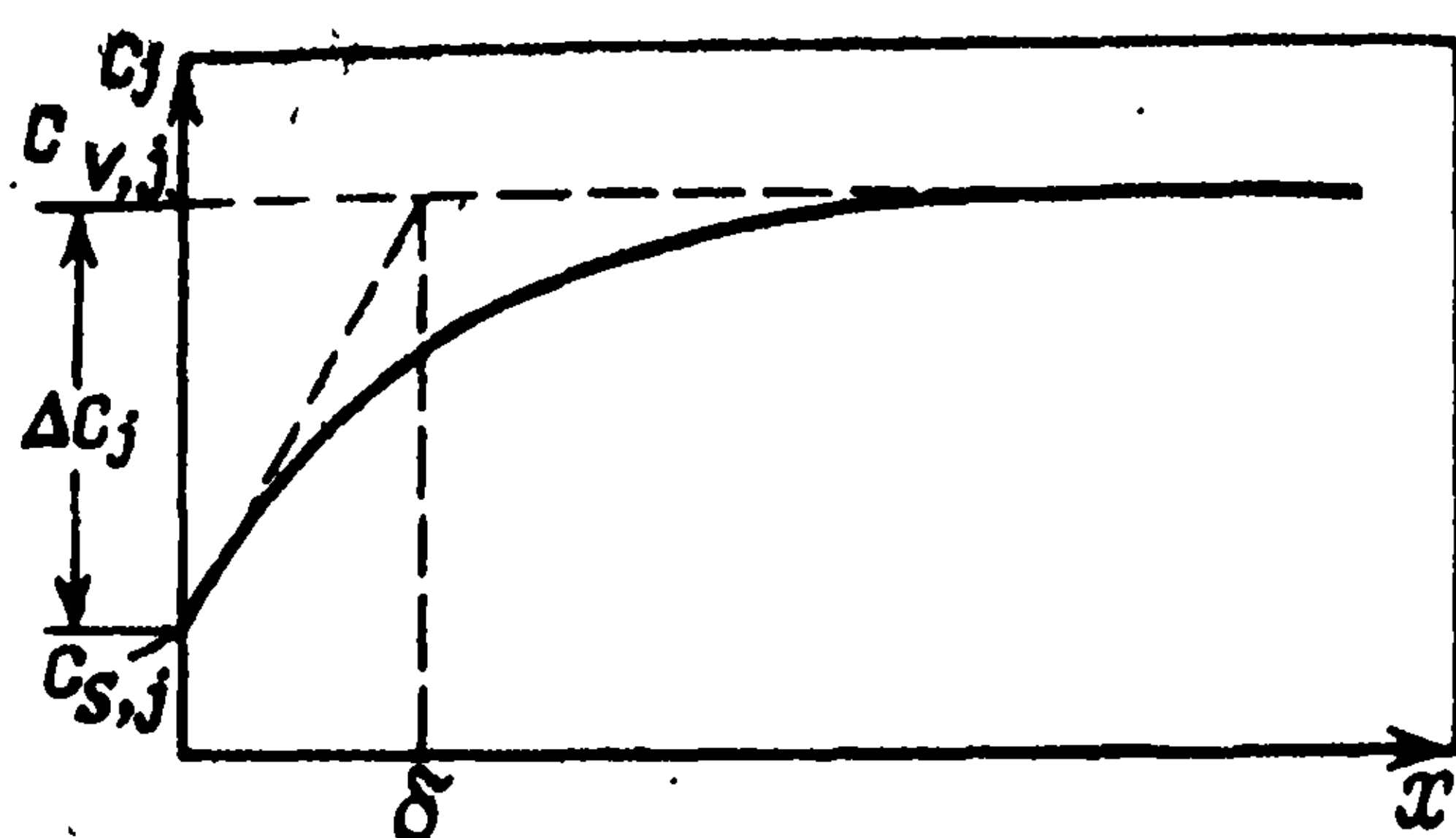


Рис. 4.7. К определению понятия «толщина диффузионного слоя» δ

ределяют таким образом (рис. 4.7), чтобы

$$\Delta c_j / \delta = (\text{grad } c_j)_{x=0}. \quad (4.48)$$

В этом случае рассчитанное значение δ (или x_j) можно использовать в уравнении (4.14) для установления связи между плотностью тока и разностью концентраций.

Между передачей импульса движения от одного скользящего слоя жидкости к другому (зависящей от кинематической вязкости) и передачей вещества (зависящей от коэффициента диффузии) существует аналогия. Расчет показывает, что отношение толщин диффузионного и пограничного слоя может быть представлено в виде

$$\delta / \delta_{\text{гр}} \approx (D_j / \nu_{\text{кин}})^{1/3} = \text{Pr}^{-1/3}. \quad (4.49)$$

Безразмерное отношение $\nu_{\text{кин}} / D_j$ называют числом Прандтля Pr . В водных растворах $D_j \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\nu_{\text{кин}} \approx 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, т. е. $\text{Pr} \approx 10^3$. Таким образом, толщина диффузионного слоя примерно в десять раз меньше толщины пограничного слоя. Это означает, что в основной части пограничного слоя движение жидкости полностью выравнивает концентрационные градиенты и подавляет диффузию (рис. 4.8).

С учетом уравнений (4.46) и (4.49) получаем

$$\delta \approx D_j^{1/3} \nu_{\text{кин}}^{1/6} y^{1/2} \nu^{-1/2}. \quad (4.50)$$

Постепенный рост толщины δ по мере увеличения расстояния y приводит к снижению диффузионного потока. Следовательно, плотность тока распределяется неравномерно вдоль поверхности электрода.

Важно отметить, что толщина диффузионного слоя зависит не только от гидродинамических факторов, но через коэффициент диффузии и от природы диффундирующей частицы. Разумеется, эта зависимость мала, так как значение D_j для разных веществ мало различаются и, кроме того, входят в уравнение (4.50) в степени $1/3$.

Отсюда следует, что конвекция жидкости оказывает двойное влияние: она выравнивает концентрации в объеме жидкости и влияет на диффузионный перенос, определяя толщину диффузионного слоя. Если для первого эффекта достаточно уже небольшой конвекции, то второй эффект количественно связан со скоростью конвекции — чем выше эта скорость, тем тоньше диффузионный слой и тем больше градиенты концентрации и диффузионные потоки.

4.4.3. Вращающийся дисковый электрод

В случае вращающегося дискового электрода (в. д. э., рис. 4.9) задано движение не жидкости, а твердого электрода; с гидродинамической точки зрения это различие несущественно.

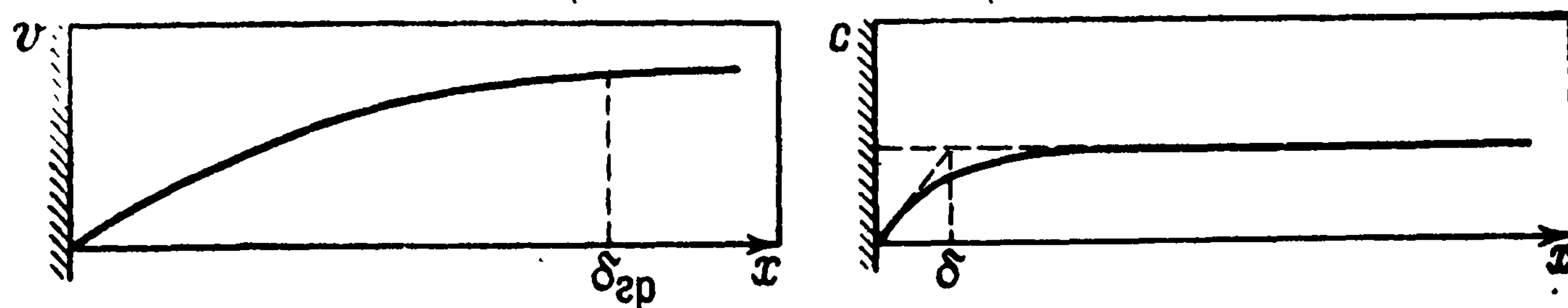
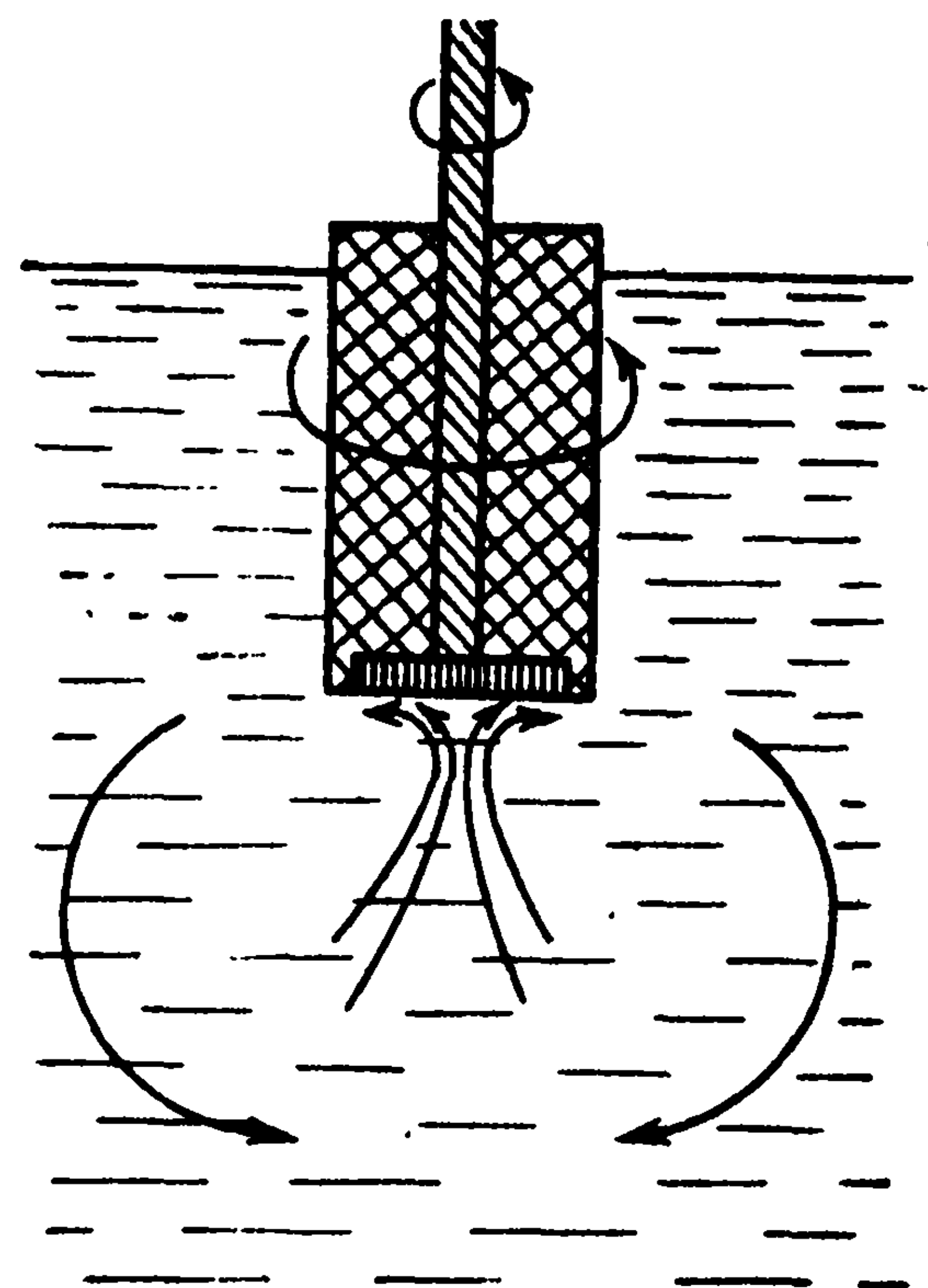


Рис. 4.8. Распределение скорости потока и концентрации вблизи поверхности обтекаемого электрода

Рис. 4.9. Вращающийся дисковый электрод (стрелки внизу указывают направление жидкостных потоков)



При вращении электрода вокруг вертикальной оси в растворе возникают жидкостные потоки, показанные на рисунке стрелками: поток жидкости набегаёт на электрод в центре вращающегося диска, а затем под действием центробежных сил отбрасывается к периферии.

Обозначим через ω угловую скорость вращения, равную $2\pi f$ (где f — частота вращения диска, число оборотов в секунду). Расстояние r любой точки от центра диска характеризует одновременно расстояние от точки набегания потока. Линейная скорость движения точки на электроде равна ωr . Подставляя эти значения в уравнение (4.46), видим, что эффекты изменения расстояния и линейной скорости взаимно компенсируются, и поэтому толщина диффузионного слоя не зависит от расстояния.

Постоянство диффузионного слоя вдоль всей поверхности и, следовательно, равномерное распределение плотности тока — важная особенность вращающегося дискового электрода. Электроды такого типа называют электродами с равнодоступной поверхностью.

Количественное решение гидродинамической задачи (В. Г. Левич, 1948 г.) показывает, что для в. д. э. в первом приближении

$$\delta = 1,616 D^{1/3} \nu_{\text{кин}}^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (4.51)$$

и, следовательно,

$$|i| = -0,62 (n/\bar{\nu}_j) F D_j^{2/3} \nu_{\text{кин}}^{-1/6} \omega^{1/2} (c_{V,j} - c_{S,j}). \quad (4.52)$$

Более точный расчет приводит к сложным выражениям с рядом поправочных членов; однако некоторые из этих поправок взаимно компенсируются, так что эти уравнения достаточно точны. Уравнение (4.52) можно использовать для количественной обработки опытных данных, а также для расчета коэффициентов диффузии из опытных значений предельного тока. Ни для какого другого вида электродов не возможен столь точный расчет конвективной диффузии.

Практически используют в. д. э. с частотами вращения от 1 до 170 с⁻¹ (60—10 000 мин⁻¹). Согласно уравнению (4.51), данному интервалу частот в водных растворах соответствуют значения толщины δ примерно от 60 до 4,5 мкм. При более высоких частотах возникают значительные осложнения из-за завихрения жидкостных потоков и из-за биения быстро вращающегося электрода.

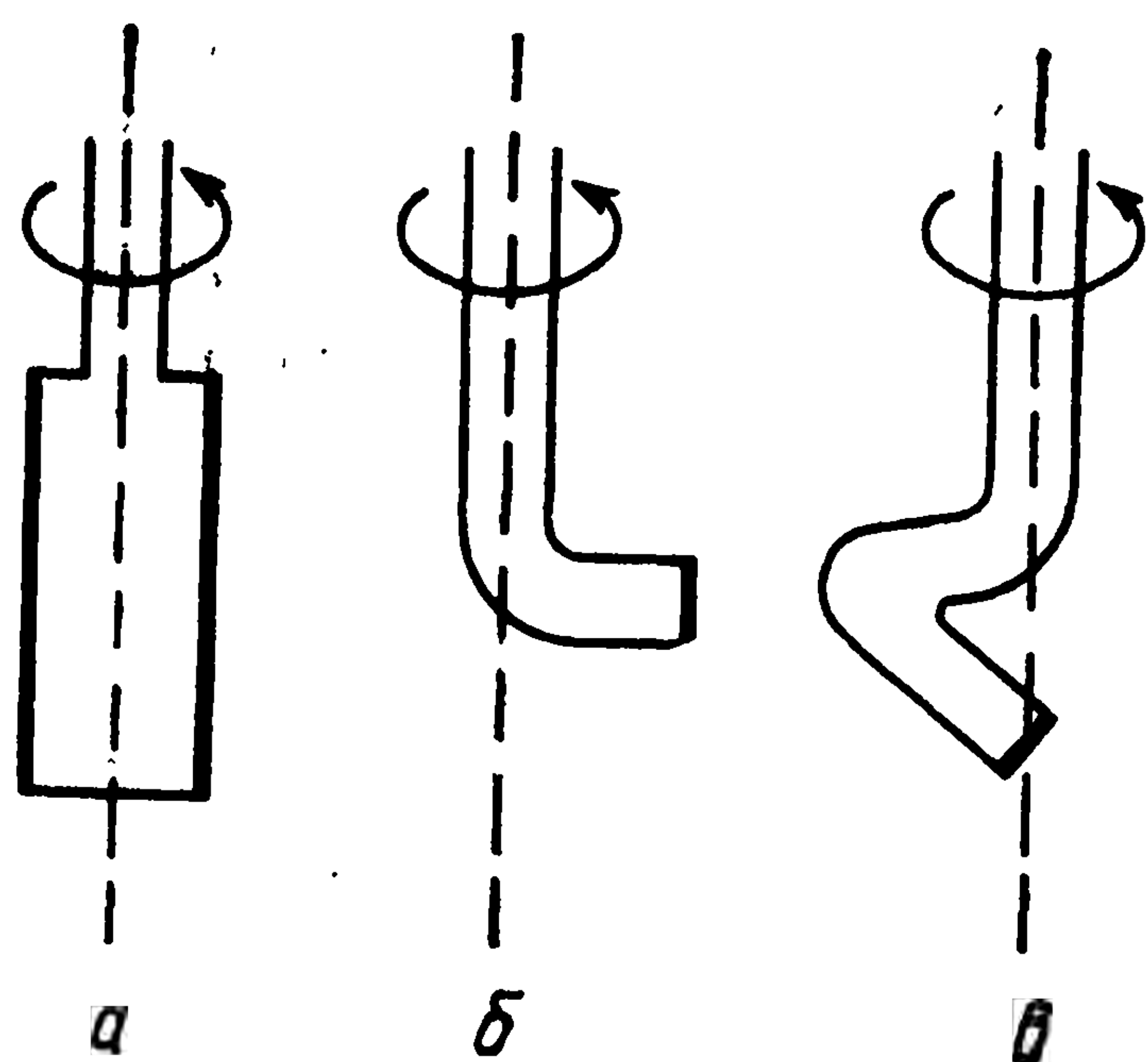


Рис. 4.10. Различные виды вращающихся электродов:

а — цилиндрический; б — Г-образный; в — S-образный

В тех случаях, когда требуется резко увеличить предельный ток и нет необходимости в количественных расчетах, используют также другие виды вращающихся электродов, показанные на рис. 4.10. Возникающие на них турбулентные потоки жидкости значительно уменьшают толщину диффузионного слоя.

4.4.4. Вращающийся дисковый электрод с кольцом

В 1959 г. А. Н. Фрумкин с сотр. предложили новый вид электрода — вращающийся дисковый электрод с кольцом (в. д. э. к.). Вокруг дискового электрода concentрически расположен второй электрод в виде тонкого кольца (рис. 4.11). Зазор $r_2 - r_1$ между диском и кольцом невелик — меньше 1 мм. На дисковом электроде протекает основная электрохимическая реакция. Задача кольцевого электрода — количественное, а иногда и качественное определение продуктов реакции (промежуточных и конечных), образующихся на диске и переходящих в раствор. Для этого на кольцо накладывают такой потенциал, при котором эти продукты электрохимически реагируют — восстанавливаются или окисляются. Гидродинамическая теория конвективной диффузии позволяет точно рассчитать долю N частиц, отбрасываемых от дискового электрода, которые достигают поверхность кольцевого электрода и вступают на нем в реакцию. Эта доля зависит от соотношения радиусов диска и кольца и обычно составляет около 40%. Таким образом, по предельному току кольцевого электрода I_k можно судить о скорости образования продуктов реакции на дисковом электроде.

Метод в.д.э.к. полезен для установления химической природы электродной реакции и для количественных расчетов при протекании электродной реакции по нескольким параллельным путям.

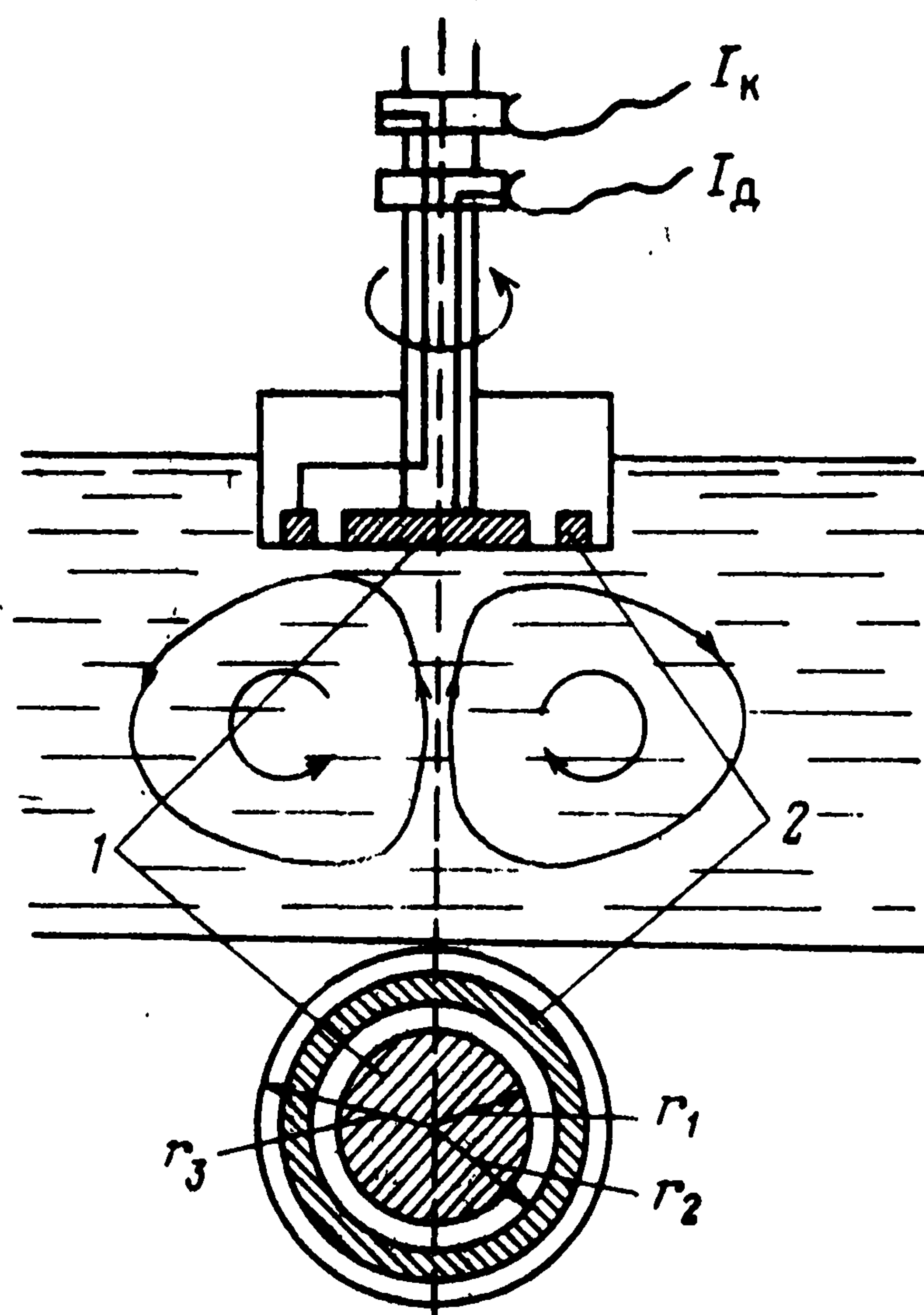


Рис. 4.11. Вращающийся дисковый электрод с кольцом:

1 — дисковый электрод (ток I_d); 2 — кольцевой электрод (ток I_k)

4.4.5. Ячейки с естественной конвекцией электролита

Из уравнений (4.50) и (4.51) следует, что в отсутствие перемешивания электролита ($v=0$) или вращения электрода ($\omega=0$) толщина диффузионного слоя неограниченно возрастает, и диффузионные потоки падают до нуля. Это означает, что через такие ячейки не может проходить стационарный электрический ток. На самом деле, однако, такой вывод противоречит опытным данным.

Основная причина этого расхождения связана с тем, что даже в отсутствие внешнего размешивания в любой жидкости всегда образуются самопроизвольные жидкостные потоки, например, под влиянием градиентов плотности, вызванных местными колебаниями температуры или концентрации. Это явление получило название естественной конвекции. Во время протекания электрохимических реакций естественная конвекция усиливается, так как вблизи поверхности электродов концентрации реагентов меняются и, кроме того, выделяется теплота. Особенно сильно влияет на естественную конвекцию газовыделение во время реакции.

Естественная конвекция в сильной мере зависит от геометрической конфигурации ячейки. Конвекция не может развиваться в тонких слоях жидкости (например, в узких межэлектродных зазорах) или в тонких капиллярных трубках. Скорость естественной конвекции и связанная с ней толщина диффузионного слоя зависят от многочисленных факторов и не могут быть рассчитаны в общем виде. Очень грубая оценка показывает, что толщина диффузионного слоя в разных условиях может колебаться в пределах 100—500 мкм.

Можно полностью исключить естественную конвекцию, если использовать не свободный жидкий электролит, а электролит, заключенный в пористом пространстве матрицы — электролитоносителя. Если диаметр отдельных пор достаточно мал, естественная конвекция в поровом пространстве не развивается. При использовании таких электролитов диффузионный слой распространяется на всю толщину матрицы, т. е. на весь межэлектродный зазор.

Глава 5

ФАЗОВЫЕ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

5.1. ВИДЫ МЕЖЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГРАНИЦ

На практике встречаются гальванические цепи с несколькими разными электролитами, которые попарно контактируют между собой и образуют межэлектролитные границы раздела.

Если хотя бы один из двух контактирующих электролитов твердый, то межфазная граница раздела механически стабильна. Она также стабильна при контакте двух несмешивающихся жидких электролитов, расположенных горизонтальными слоями: жидкость с меньшей плотностью — над жидкостью с большей плотностью. Если же использовать смешивающиеся жидкости, то под влиянием гидродинамических потоков начнется их смешение и граница быстро исчезнет. Такие границы могут быть стабилизированы с помощью разделительной пористой диафрагмы, которая затрудняет или полностью предотвращает жидкостные потоки и вместе с тем не нарушает проводимости (миграции ионов) между электролитами. В лабораторной практике жидкости часто разделяют стеклянным краном. Можно

также использовать проточные системы, например систему, изображенную на рис. 5.1, в которой жидкость с большей плотностью подается снизу; после объединения двух потоков на участке АВ сохраняется стабильная граница. Мы будем рассматривать только стабильные контактные границы между электролитами.

Различают контактные границы между однородными и между разнородными электролитами. В первом случае в обоих электролитах среда (растворитель) одинакова, и они отличаются только природой и(или) концентрацией растворенных веществ. Во втором случае граница разделяет различные по природе среды. Примером может служить система из растворов солей в воде и нитробензоле.

Контактные границы между однородными электролитами часто называют жидкостными, хотя в эту категорию входят и границы между нежидкими электролитами, например между двумя загущенными водными растворами.

Через межэлектролитные границы возможна диффузия всех ионов, которые могут существовать в обеих фазах. Диффузия приводит к выравниванию электрохимического потенциала ионов и в итоге — к установлению равновесного распределения между фазами. Для однородной системы равновесие означает полное выравнивание состава и концентраций в обеих фазах, т. е. исчезновение самой границы раздела. Процесс установления полного равновесия, как правило, длителен. Поэтому для таких систем рассматривают только явления в заданном исходном состоянии, до наступления равновесия (разд. 5.2).

В неоднородной системе с несмешивающимися электролитами граница сохраняется и при наличии равновесия. В этом случае интерес представляют как раз условия существования равновесий (разд. 5.3). Такие системы, как правило, селективны из-за различия действующих химических сил, равновесное распределение компонентов между обеими фазами неодинаково. При полной селективности отдельные компоненты могут существовать только в одной из фаз и не переходят во вторую.

Одна из особенностей контактных границ между двумя электролитами α и β — возникновение межфазного гальванического потенциала $\varphi_g^{(\beta, \alpha)}$. Этот потенциал входит как слагаемое в общее значение н. р. ц. гальванической цепи [см. уравнение (2.18)]. В случае однородных электролитов этот потенциал на-

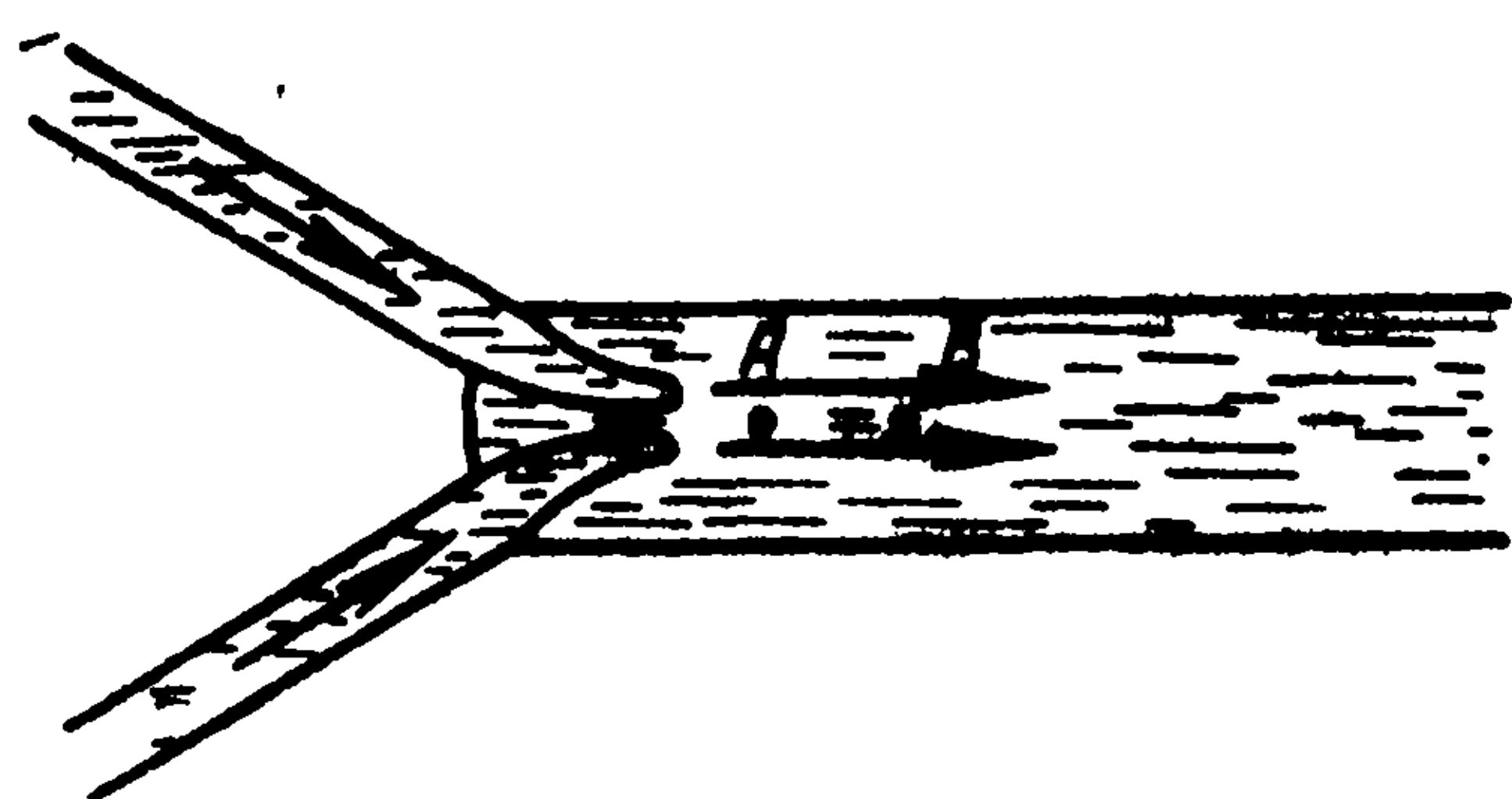
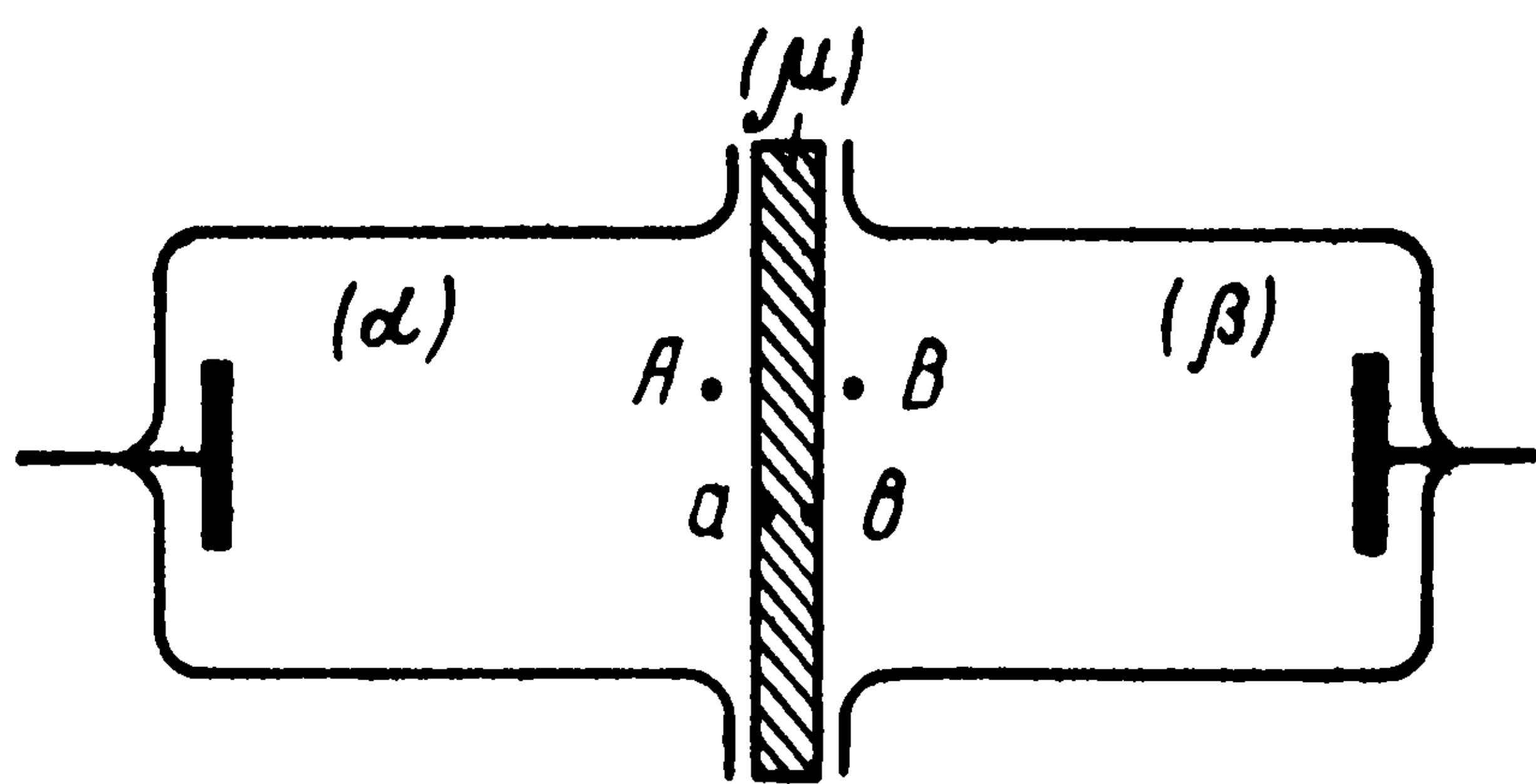


Рис. 5.1. Жидкостная граница в проточной системе

Рис. 5.2. Схема электрохимической ячейки с мембраной μ



зывают диффузионным потенциалом φ_d . В отличие от межфазного потенциала на границе разнородных электролитов этот потенциал можно определить.

Особым случаем границы между электролитами являются границы с мембранами. Мембрана — тонкая, ионопроводящая прослойка (чаще всего твердая) с селективными свойствами, разделяющая две однородные жидкие фазы (рис. 5.2). Если прослойка неселективна, т. е. одинаково проницаема для всех компонентов, ее называют диафрагмой. Мембраны с полной селективностью по отношению к отдельным компонентам системы называют полупроницаемыми мембранами.

При различном исходном составе крайних фаз полупроницаемая мембрана препятствует полному выравниванию состава этих фаз. Устанавливается некоторое равновесное распределение компонентов между фазами (α) и (β) — между точками A и B возникает разность потенциалов, называемая мембранным потенциалом φ_m (или трансмембранным потенциалом). Этот потенциал определяется гальвани-потенциалами на границе каждой из фаз и мембраны. Кроме того, если система еще не достигла равновесного состояния, внутри мембраны (между точками a и b) возникает диффузионный потенциал φ_d — внутримембранный потенциал. Таким образом, в общем случае

$$\varphi_m \equiv \psi^{(\beta)} - \psi^{(\alpha)} = \varphi_g^{(\mu, \alpha)} - \varphi_g^{(\mu, \beta)} + \varphi_d. \quad (5.1)$$

Так как крайние фазы однородны, мембранный потенциал можно измерить.

5.2. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

5.2.1. Общие уравнения и их решения

На границе между двумя однородными растворами (α) и (β) разного состава возникает переходный слой, в пределах которого концентрация каждого компонента j плавно изменяется от значения в одной из фаз $c_j^{(\alpha)}$ до значения во второй — $c_j^{(\beta)}$. Толщина этого переходного слоя $\delta_{\text{пер}}$ зависит от способа реализации и стабилизации границы. При использовании пористой диафрагмы она соответствует ее толщине, так как вне диафрагмы внутри каждой из фаз концентрации вследствие жидкостных потоков практически постоянны.

Распределение концентраций внутри переходного слоя также зависит от способа образования границы. Если нет конвекции жидкости (например, в порах диафрагмы), то в переход-

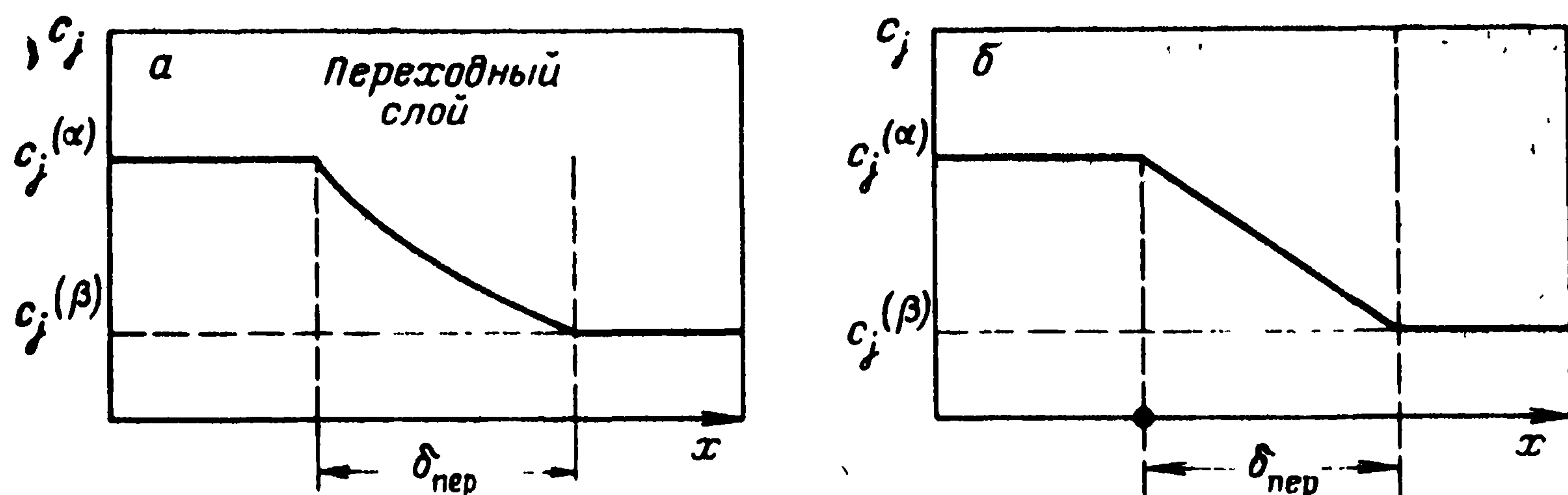


Рис. 5.3. Нелинейное (а) и линейное (б) распределения концентрации в переходном слое на границе контакта двух растворов

ном слое ионы переносятся за счет диффузии и миграции. При этом стационарное распределение концентраций в переходном слое будет, как правило, нелинейным (рис. 5.3, а). В устройстве, изображенном на рис. 5.1, промежуточный слой образуется за счет смешения жидкостных потоков; распределение концентраций при этом будет близко к линейному (рис. 5.3, б).

Градиенты концентрации ионов в переходном слое — причина возникновения диффузионной составляющей напряженности электрического поля E_d , обусловленной различием значений коэффициентов диффузии отдельных ионов [уравнения (4.27) и (4.28)].

Диффузионный потенциал между растворами $\varphi_d^{(\beta, \alpha)} \equiv \psi^{(\beta)} - \psi^{(\alpha)}$ может быть вычислен интегрированием значения E_d по всей толщине диффузионного слоя от фаз (а) до (б). С учетом уравнения (4.28)

$$\varphi_d^{(\beta, \alpha)} = - \int_{(\alpha)}^{(\beta)} E_d dx = - \frac{RT}{F} \int_{(\alpha)}^{(\beta)} \sum \frac{t_j}{z_j} \left(\frac{d \ln c_j}{dx} \right) dx. \quad (5.2)$$

Это уравнение, равно как и другие, базирующиеся на использовании закона Фика (4.1), является приближенным: по мере увеличения концентрации точность его снижается. Аналогичное выражение, в котором вместо концентраций фигурируют активности ионов, может быть выведено другим квази-термодинамическим путем. Но, так как использование активностей не увеличивает точность подобных уравнений, мы в дальнейшем используем главным образом концентрации.

Уравнение (5.2) может быть проинтегрировано в общем виде только в том случае, если известна зависимость E_d (или t_j) от координаты x или, поскольку эти параметры зависят от концентрации компонентов, если задано распределение концентраций.

Известны разные виды решения уравнения (5.2), соответствующие разным видам распределения концентраций. Во всех случаях при интегрировании этого уравнения принимают, что

коэффициенты диффузии (подвижность) всех ионов не зависят от концентраций.

Нелинейное распределение концентраций. Математическая трактовка такой модели очень сложна. В 1890 г. М. Планк показал, что для 1—1-валентных электролитов диффузионный потенциал на такой границе определяется уравнением

$$\varphi_d = (RT/F) \ln \xi, \quad (5.3)$$

где ξ — решение трансцендентного уравнения

$$\frac{\xi U_+^{(\beta)} - U_-^{(\alpha)}}{U_+^{(\beta)} - \xi U_-^{(\alpha)}} = \frac{\ln [C^{(\beta)} C^{(\alpha)}] - \ln \xi}{\ln [C^{(\beta)} C^{(\alpha)}] + \ln \xi} \cdot \frac{\xi C^{(\beta)}}{C^{(\beta)} - \xi C^{(\alpha)}}, \quad (5.4)$$

здесь $U_+^{(\beta)} \equiv \sum_+ u_j c_j^{(\beta)}$; $C^{(\alpha)} \equiv \sum c_j^{(\alpha)}$ и т. д.

Линейное распределение концентраций. Значительно более простое математическое решение получается, если для каждого компонента принимать линейное распределение концентрации

$$c_j(x) = c_j^{(\alpha)} + \gamma_j x, \quad (5.5)$$

где $\gamma_j \equiv [c_j^{(\beta)} - c_j^{(\alpha)}] / \delta_{\text{пер}}$ — постоянное (в пределах переходного слоя) значение градиента концентрации данного компонента.

Подставляя эту зависимость в уравнение (4.28) (в разновидности, содержащую параметр λ_j), можно уравнение для φ_d представить в виде, удобном для интегрирования

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \int_0^{\delta_{\text{пер}}} \frac{\left| \sum (\lambda_j / z_j) \gamma_j \right| dx}{\left| \sum \lambda_j c_j^{(\alpha)} \right| + \left(\sum \lambda_j \gamma_j \right) x}. \quad (5.6)$$

Подставляя значения для γ_j , получаем после интегрирования

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{\sum (\lambda_j / z_j) [c_j^{(\beta)} - c_j^{(\alpha)}]}{\sum \lambda_j [c_j^{(\beta)} - c_j^{(\alpha)}]} \ln \frac{\sum \lambda_j c_j^{(\beta)}}{\sum \lambda_j c_j^{(\alpha)}} \quad (5.7)$$

(уравнение Гендерсона, 1907 г.).

Несмотря на то что исходные предположения не соответствуют обычным опытным условиям, уравнение Гендерсона из-за простоты чаще используется для расчета диффузионных потенциалов, чем уравнение Планка.

5.2.2. Уравнения для частных случаев

Бинарный раствор с разной концентрацией одного и того же электролита. Для бинарного раствора $t_j = u_j / (u_+ + u_-)$, т. е. числа переноса не зависят от концентрации. Учитывая, что

$z_+ \tau_+ = |z_-| \tau_- = z_k$, можно представить отношение (t_j/z_j) в виде $(\text{sign } z_j) \tau_j t_j / z_k$. Подставляя это выражение в уравнение (5.2) и учитывая также, что $c_j = \tau_j c_k$, получаем после интегрирования

$$\varphi_d = (\tau_- t_- - \tau_+ t_+) [RT/(z_k F)] \ln [c_k^{(\beta)} / c_k^{(\alpha)}] \quad (5.8)$$

или для симметричного электролита ($\tau_+ = \tau_- = 1$, $z_+ = |z_-| = z$)

$$\varphi_d = (t_- - t_+) [RT/(zF)] \ln [c_k^{(\beta)} / c_k^{(\alpha)}]. \quad (5.9)$$

Уравнение такого вида было выведено В. Нернстом в 1889 г. Такое же уравнение получается как частный случай уравнений Планка (5.3) и Гендерсона (5.7). Это означает, что для данной системы природа межэлектролитной границы не сказывается на значении φ_d — распределение концентрации будет линейным и при образовании переходного слоя путем диффузии.

В данном частном случае иногда используют активности, а не концентрации. Интегрирование соответственно видоизмененного уравнения (5.2) приводит к решению

$$\varphi_d = [RT/(z_k F)] \{ \tau_- t_- \ln [a_-^{(\beta)} / a_-^{(\alpha)}] - \tau_+ t_+ \ln [a_+^{(\beta)} / a_+^{(\alpha)}] \}. \quad (5.10)$$

Бинарные растворы z — z -валентных электролитов одинаковой концентрации и с одним общим ионом, например $(\alpha) \text{KA} \vdots \text{MA}(\beta)$, где $c_{\text{KA}} = c_{\text{MA}}$. Учитывая уравнение (1.21), легко показать, что в данном случае общее уравнение Гендерсона превращается в уравнение

$$\varphi_d = [RT/(zF)] \ln [\Lambda^{(\beta)} / \Lambda^{(\alpha)}] \quad (5.11)$$

(уравнение Льюиса — Сарджента, 1909 г.). Уравнение Планка приводит к такому же выражению, так что и в этом случае конечный результат не зависит от границы.

5.2.3. Значения диффузионных потенциалов для разных границ

В табл. 5.1 приведены значения φ_d для границ контакта водных растворов различного состава, рассчитанные по уравнениям (5.7), (5.8) или (5.11), а также определенные опытным путем (в тех случаях, когда удавалось сделать достаточно точно). Знак минус указывает, что потенциал фазы β более отрицателен, чем фазы α . Из таблицы видно, что рассчитанные значения достаточно хорошо совпадают с измеренными. Если значения коэффициентов диффузии ионов близки, значения φ_d малы, не превышают по абсолютной величине 10 мВ. В то же время, если в растворах содержатся ионы H^+ или OH^- , коэффициенты диффузии которых в несколько раз больше, чем других ионов, то значения диффузионного потенциала достигают нескольких десятков милливольт. При этом фаза, содержащая ионы H^+ в большей концентрации, заряжается отрицательно относительно второй фазы; для ионов OH^- знак диффузионного потенциала обратный.

Таблица 5.1. Диффузионные потенциалы для границ контакта водных растворов различного состава, рассчитанные по уравнениям (5.7), (5.8) или (5.11) и определенные опытным путем ($\varphi_d = \psi^{(\beta)} - \psi^{(\alpha)}$)

Состав фаз		φ_d , мВ	
(α)	(β)	расчет	опыт
0,005 М HCl	0,04 М HCl	—33,3	—
0,005 М KCl	0,04 М KCl	1,0	—
0,01 М NaCl	0,01 М LiCl	1,3	1,1
0,01 М HCl	0,01 М KCl	27,5	25,7
0,1 М KCl	0,1 М NaCl	4,9	6,4
0,1 М HCl	0,1 М KCl	28,5	26,8
0,1 М HCl	4,2 М KCl	3,2	—
4,2 М KCl	0,1 М KCl	—1,9	—
0,1 М HCl ; 4,2 М KCl ;	0,1 М KCl	1,3	1,1

5.2.4. Способы снижения диффузионного потенциала

Водные растворы солей KCl или NH_4NO_3 интересны тем, что в них коэффициенты диффузии анионов и катионов очень близки. Чем выше концентрация этих солей, тем больше вклад их ионов в переходном слое и, как видно из табл. 5.1, тем меньше диффузионный потенциал на границе с другими растворами. Это обстоятельство часто используют для резкого снижения диффузионных потенциалов в цепях с переносом. Для этого в цепи на границе между двумя растворами располагают третий раствор — обычно насыщенный раствор KCl (около 4,2 моль/л)

$$\text{М} | (\alpha) :: \text{KCl, аq} (\epsilon) :: (\beta) | \text{М.} \tag{5.12}$$

В лабораторной практике часто используют «солевые мостики» (рис. 5.4), соединяющие сосуды с двумя растворами. Эффект

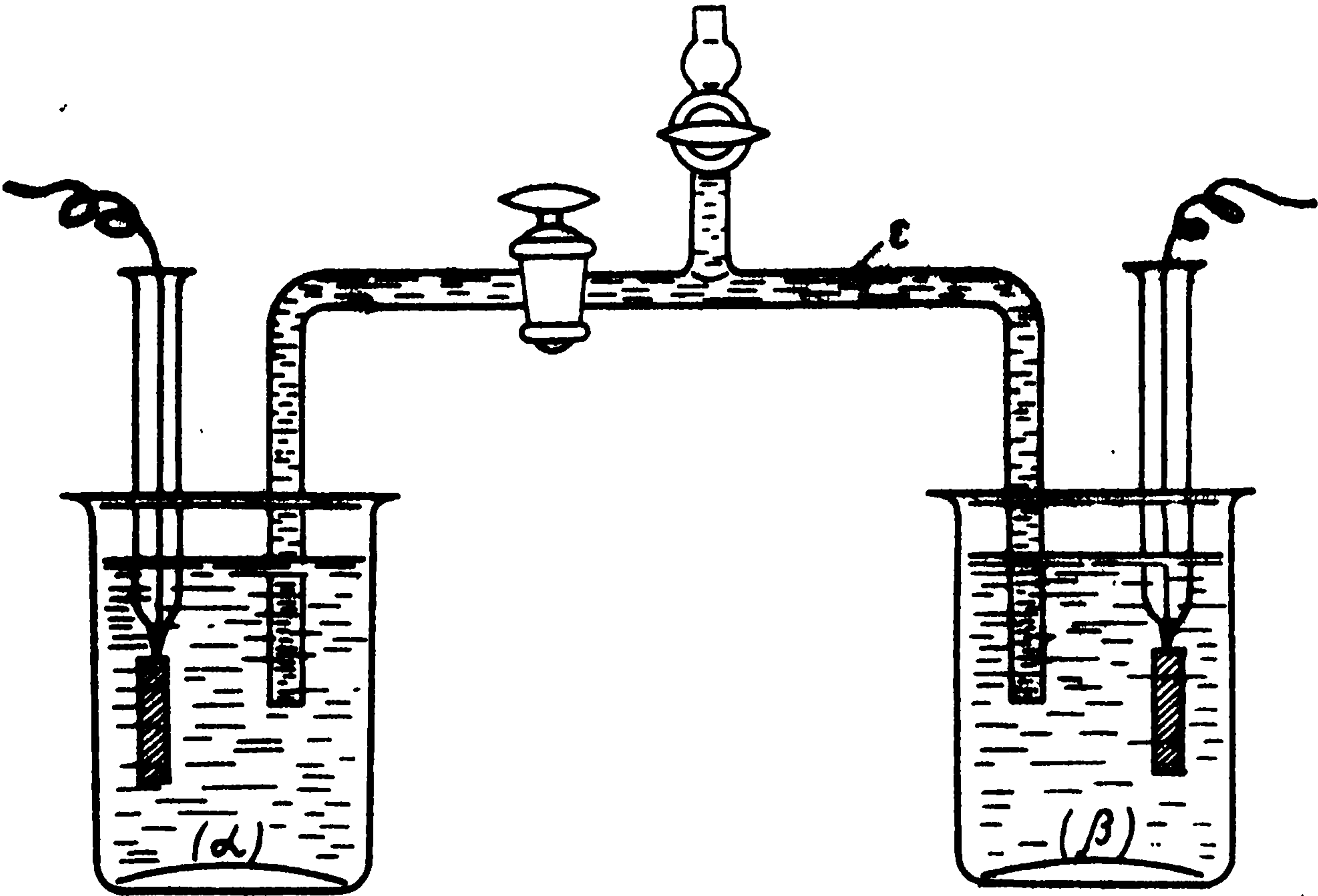


Рис. 5.4. Солевой мостик

снижения общего диффузионного потенциала особенно заметен, если растворы (α) и (β) являются одновременно либо кислотами, либо основаниями. В этом случае остаточные значения диффузионного потенциала на границах (β , ϵ) и (α , ϵ) в значительной степени взаимно компенсируются.

Достигнутое таким образом снижение диффузионного потенциала вполне достаточно для многих измерений, где не требуется высокой точности. Однако этим приемом нельзя определить скорректированное значение н.р.ц. цепей с переносом с точностью, необходимой для термодинамических расчетов.

5.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕЖДУ РАЗНОРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

В контактирующих разнородных электролитах (α) и (γ) могут быть ионы, существующие в обеих фазах и свободно переходящие через границу раздела (проникающие ионы, далее условно обозначаемые K^{z+} , M^{z+} , A^{z-} и т. д.), а также ионы, существующие только в одной из фаз (например, анионы Q^{z-} , R^{z-}). Для проникающих ионов условие равновесия, согласно уравнению (2.11), может быть представлено в виде

$$\varphi_g^{(\gamma, \alpha)} = -\Delta\mu_j^0/(z_j F) + [RT/(z_j F)] \ln [a_j^{(\alpha)}/a_j^{(\gamma)}]. \quad (5.13)$$

Если в системе имеется несколько проникающих ионов, то условие (5.13) должно выполняться для каждого из них. Так как межфазный потенциал $\varphi_g^{(\gamma, \alpha)}$ может иметь только одно единственное значение, то сумма членов правой части этого уравнения для всех проникающих ионов должна быть одинаковой. Отсюда следует

$$\kappa_j^{1/z_j} [a_j^{(\alpha)}/a_j^{(\gamma)}]^{1/z_j} = \kappa_k^{1/z_k} [a_k^{(\alpha)}/a_k^{(\gamma)}]^{1/z_k} = \dots = \lambda, \quad (5.14)$$

где $\kappa_j \equiv \exp[-\Delta\mu_j^0/(RT)]$ — константа, характерная для каждого иона; $\lambda \equiv \exp[F\varphi_g^{(\gamma, \alpha)}/(RT)]$ — константа, не зависящая от природы иона и часто называемая коэффициентом распределения.

Данное термодинамическое уравнение определяет равновесное распределение всех проникающих ионов между двумя фазами. Для количественных расчетов кроме этого соотношения необходимо дополнительно учитывать условия электронейтральности фаз.

Рассмотрим несколько примеров расчета равновесной концентрации компонентов одной из фаз, например (γ), если заданы концентрации компонентов в другой фазе (α). Для уменьшения громоздкости записи сделаем упрощающие предположения: активности ионов, фигурирующие в термодинамических уравнениях, примем равными концентрациям; рассмотрим системы с ионами одинаковой зарядности z .

При этих предположениях уравнение (5.14) принимает вид

$$\kappa_j [c_j^{(\alpha)}/c_j^{(\gamma)}] = \dots = \kappa_l^{-1} [c_l^{(\gamma)}/c_l^{(\alpha)}] = \dots = \lambda^z \quad (5.15)$$

(здесь j — катионы; l — анионы, для которых $z_l = -z$).

В частности, для перехода двух ионов одинакового знака (например, двух катионов K^{z+} и M^{z+}) это уравнение принимает вид

$$(c_M^{(\gamma)} c_K^{(\alpha)}) / (c_K^{(\gamma)} c_M^{(\alpha)}) = \sigma_{M,K}, \quad (5.16)$$

а для перехода катиона M^{z+} и аниона A^{z-} — вид

$$c_M^{(\gamma)} c_A^{(\gamma)} / (c_M^{(\alpha)} c_A^{(\alpha)}) = \sigma_{MA}, \quad (5.17)$$

где $\sigma_{M,K} \equiv \kappa_M / \kappa_K$ и $\sigma_{MA} \equiv \kappa_M \kappa_A$ — коэффициенты селективности (количественно выражающие степень селективности в данной системе).

В отличие от значений константы κ_i , значения $\sigma_{M,K}$ и σ_{MA} могут быть определены из опытных данных [например, с помощью уравнений (5.16) и (5.17) из определенных путем анализа концентраций ионов в обеих фазах].

Уравнение для межфазного потенциала принимает вид

$$\varphi_g^{(\gamma,\alpha)} = [RT/(zF)] \ln \kappa_j + [RT/(zF)] \ln [c_j^{(\alpha)} / c_j^{(\gamma)}], \quad (5.18)$$

где j — любой из проникающих ионов (для анионов $z < 0$).

Это уравнение позволяет рассчитать изменение значения φ_g с изменением концентраций (абсолютные значения φ_g и κ опытно не определяемы).

Пример: система $(\alpha) MA : MA + MR (\gamma)$. (5.19)

Ионы M^{z+} и A^{z-} , концентрация которых в фазе (α) $c^{(\alpha)}$ задана, свободно обмениваются между фазами. Решая уравнение (5.15) совместно с уравнением электронейтральности $c_M^{(\gamma)} = c_A^{(\gamma)} + c_R$, находим

$$c_j^{(\gamma)} = \sqrt{c_R^2 + 4 \sigma_{MA} [c^{(\alpha)}]^2} \pm c_R / 2 \quad (5.20)$$

(знак плюс — для катиона, знак минус — для аниона).

Отсюда вытекает также

$$c_M^{(\gamma)} c_A^{(\gamma)} = \sigma_{MA} [c^{(\alpha)}]^2. \quad (5.21)$$

Пример: система $(\alpha) KQ + MQ : KR + MR (\gamma)$. (5.22)

В данной системе фазы обмениваются двумя видами катионов. Условия электронейтральности: $c_K^{(\alpha)} + c_M^{(\alpha)} = c_Q$ и $c_K^{(\gamma)} + c_M^{(\gamma)} = c_R$. Решая уравнение (5.15) совместно с этими условиями электронейтральности, находим для концентрации катионов K^{z+}

$$c_K^{(\gamma)} = c_R c_K^{(\alpha)} / [c_K^{(\alpha)} + \sigma_{M/K} c_M^{(\alpha)}] \quad (5.23)$$

и аналогичное уравнение для катионов M^{z+} .

Выражение для межфазного потенциала принимает вид

$$\varphi_g^{(\gamma,\alpha)} = [RT/(zF)] \ln (\kappa_M / c_R) + [RT/(zF)] \ln [c_M^{(\alpha)} + \sigma_{K/M} c_K^{(\alpha)}]. \quad (5.24)$$

5.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ В ЦЕПИ С МЕМБРАНОЙ

Рассмотрим систему, включающую два однородных раствора (α) и (β) , разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного из компонентов Y раствора. Обозначим такую мембрану $\mu[Y]$.

5.4.1. Равновесные системы

Даже при произвольном исходном составе обоих растворов в результате перехода компонентов раствора (кроме Y) через мембрану через какое-то время устанавливается равновесное

распределение частиц между каждым из растворов и мембраной и, следовательно, между обоими растворами. В этом случае достаточно рассматривать равновесие между крайними растворами и учитывать наличие мембраны только через вызванный ею эффект запрета перехода частиц Y из одного раствора во второй.

Условие полного равновесия для любого проникающего иона в фазах (α) и (β) может быть представлено в виде, аналогичном уравнению (5.15). Поскольку, по предположению, фазы однородны, стандартные химические потенциалы ионов в обеих фазах одинаковы: $\Delta\mu_j^\circ = 0$ и, следовательно, $\kappa_j = 1$. Отсюда находим

$$\left[c_j^{(\alpha)} / c_j^{(\beta)} \right] = \dots = \left[c_l^{(\beta)} / c_l^{(\alpha)} \right] = \dots = \lambda^z, \quad (5.25)$$

$$\varphi_m = [RT/(zF)] \ln \left[c_j^{(\alpha)} / c_j^{(\beta)} \right], \quad (5.26)$$

где φ_m — мембранный потенциал (по определению).

В таком виде условия равновесия для однородной системы с мембранами были впервые сформулированы в 1911 г. Ф. Доннаном. Поэтому такие равновесия часто называют донновыми равновесиями, а обусловленный ими мембранный потенциал — донновым потенциалом. Иногда эти названия распространяют и на равновесия при контакте двух разнородных растворов (разд. 5.3).

$$\text{Пример: система } (\alpha) MA : \mu[R^-] : MA + MR (\beta). \quad (5.27)$$

Эта система аналогична системе (5.19) для равновесия между разнородными фазами, когда в одной фазе имеется непроникающий анион R^{z-} , а ионы M^{z+} и A^{z-} свободно обмениваются между фазами. Соответственно находим для распределения этих ионов

$$c_j^{(\beta)} = \sqrt{c_R^2/4 + [c^{(\alpha)}]^2} \pm c_R/2 \quad (5.28)$$

(знак плюс — для катиона, знак минус — для аниона).

Уравнение (5.21) для произведения концентраций проникающих ионов в обеих фазах принимает простой вид

$$c_M^{(\beta)} c_A^{(\beta)} = [c^{(\alpha)}]^2. \quad (5.29)$$

5.4.2. Квазиравновесные системы

Установление полного равновесия между двумя растворами, разделенными мембраной, происходит очень медленно. Часто используют квазиравновесные системы, в которых нет равновесия между крайними растворами (их состав соответствует исходному, произвольно заданному), но каждый из растворов находится в равновесии с прилегающим тонким поверхностным слоем мембраны; внутри мембраны между этими слоями равновесие отсутствует.

Обозначим поверхностные слои мембраны, прилегающие к растворам (α) и (β) , соответственно через (μ) и (η) . С по-

мощью уравнений, приведенных в разд. 5.3, могут быть рассчитаны концентрации ионов в этих слоях, а также межфазные потенциалы $\varphi_g^{(\mu, \alpha)}$ и $\varphi_g^{(\eta, \beta)}$. Из-за отсутствия равновесия внутри мембраны в выражение для общего мембранного потенциала, согласно уравнению (5.1), входит еще диффузионный потенциал φ_d в самой мембране. Это значение может быть найдено с помощью уравнений разд. 5.2 после предварительного расчета значений $c_j^{(\mu)}$ и $c_j^{(\eta)}$.

Пример: система $(\alpha) MA : \mu [A^{z-}] : MA + KA (\beta)$. (5.30)

Поскольку мембрана проницаема для катионов, но не для анионов A^{z-} , она должна содержать собственные анионы R^{z-} . Если эти анионы неподвижны, их концентрация c_0 везде остается одинаковой. Вследствие этого в слоях (μ) и (η) суммарная концентрация катионов тоже должна быть одинаковой и диффузионный потенциал (обусловленный возможным различием подвижностей катионов) крайне мал. В левой части мембраны концентрация катиона M^{z+} в каждой из фаз равна заданным (не изменяющимся) значениям концентраций аниона A^{z-} или соответственно R^{z-} ; межфазный потенциал, согласно уравнению (5.18), определяется отношением концентрации катиона. Правая часть мембраны соответствует системе (5.22), где роль фазы (α) играет фаза (β) , а роль фазы (γ) — фаза (η) . В итоге получаем для мембранного потенциала

$$\varphi_M = -[RT/(zF)] \ln \{ [c_M^{(\beta)} + \sigma_{K/M} c_K^{(\beta)}] / c_M^{(\alpha)} \} + \varphi_d. \quad (5.31)$$

5.5. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЦЕПИ С ПЕРЕНОСОМ

Гальваническую цепь, включающую хотя бы одну межэлектродную границу раздела (в том числе с мембраной), через которую возможен диффузионный перенос ионов, называют цепью с переносом. Для межэлектродных границ, рассмотренных в предыдущих параграфах, можно представить цепи с переносом, например, в виде



где (α) и (β) — однородные, (α) и (γ) — разнородные фазы; (μ) — мембрана; M — электрод, обратимый относительно ионов M^{z+} , присутствующих во всех рассмотренных электролитных фазах.

Значения н. р. ц. этих цепей могут быть измерены на опыте. Представим эти значения в виде

$$\varepsilon = \varepsilon^* + \varphi^{(\Theta)}, \quad (5.35)$$

где $\varphi^{(\Theta)}$ — межэлектродный или мембранный потенциал; ε^* — разность потенциалов обоих электродов — скорректированное значение н. р. ц. [см. уравнение (2.19)].

Определение одного из слагаемых правой части из опытных значений ε возможно только, если существует независимый способ расчета второго слагаемого.

После наступления равновесного распределения ионов цепь (5.32) превращается в симметричную цепь (межэлектродная

граница исчезает), для которой значение н. р. ц. равно нулю. Важно отметить, что и для цепи (5.33) после наступления равновесия значение н. р. ц. превращается в нуль, хотя межэлектродная граница не исчезает. Это означает, что при равновесии значение $\varphi^{(a)}$ точно компенсируется разностью ϵ^* . Действительно, в такой цепи прохождение тока не связано с химическими или концентрационными изменениями, т. е. с изменением энергии Гиббса системы. Для данной неоднородной цепи значения $\varphi^{(a)}$ и ϵ^* в отдельности не могут быть определены.

Для цепи (5.34) в квазиравновесном состоянии, а также для всех видов неравновесных цепей измеряемые значения н. р. ц. отличны от нуля.

Для однородных цепей (5.32) и (5.34) значения $\varphi^{(a)}$ могут быть вычислены с помощью уравнений, приведенных в разд. 5.2 и 5.4, однако из-за сделанных при выводе допущений расчет носит приближенный характер. Значения $\epsilon^* [= \Delta E(M^+, M)]$ при сделанных предположениях подчиняются уравнению

$$\epsilon^* = [t_+ RT / (z_k F)] \ln [a_+^{(\beta)} / a_+^{(\alpha)}]. \quad (5.36)$$

Для точного расчета значения ϵ^* необходимо было бы знать отношения активностей потенциалопределяющих ионов в обоих электролитах. Замена активности отдельного иона на среднеионную активность тоже приводит к некоторой погрешности. Таким образом, для однородных цепей значения отдельных составляющих правой части уравнения (5.35) могут быть определены, но лишь с ограниченной точностью.

Для термодинамических расчетов часто применяют так называемые концентрационные цепи с переносом, которые включают два бинарных раствора одинаковой природы, но разной концентрации, например



Используя уравнение (5.10) для диффузионного потенциала и уравнение (5.36) для значения ϵ^* , получаем для суммарного значения н. р. ц. такой цепи

$$e = t_- [t_+ RT / (z_k F)] \ln [a_{\pm}^{(\beta)} / a_{\pm}^{(\alpha)}] = t_- [RT / (z_k F)] \ln [a_k^{(\beta)} / a_k^{(\alpha)}]. \quad (5.38)$$

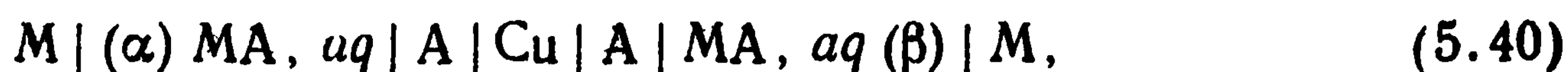
В этом выражении фигурируют доступные значения среднеионной активности или активности электролита в целом. Для идеальных систем, в которых активности можно заменить концентрациями,

$$e = - t_- [RT / (z_k F)] \ln [c_k^{(\beta)} / c_k^{(\alpha)}]. \quad (5.39)$$

Если в концентрационной цепи с переносом использовать электроды, обратимые по анионам, то для н. р. ц. получаются аналогичные выражения, в которых вместо t_- фигурирует t_+ .

Эти значения н. р. ц. обычно сопоставляют со значениями н. р. ц. для концентрационных цепей без переноса, в которых

отсутствуют межэлектrolитные границы. Пример такой цепи — сдвоенная цепь



где А — электрод, обратимый относительно аниона.

Учитывая зависимость потенциалов всех четырех электродов от активности потенциалопределяющих ионов M^{z+} и A^{z-} , получаем для суммарного значения н. р. ц.

$$e = [RT/(z_k F)] \ln [a_k^{(\beta)} / a_k^{(\alpha)}]. \quad (5.41)$$

Отсюда видно, что сопоставлением значений н. р. ц. (5.38) и (5.41), измеренных для однотипных концентрационных цепей с переносом и без переноса, можно найти числа переноса ионов в бинарных растворах.

Глава 6

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

6.1.1. Скорость электрохимической реакции

По термодинамическим причинам каждая электрохимическая реакция может протекать только в определенной области потенциалов: катодная реакция — при потенциалах электрода отрицательнее, анодная реакция — при потенциалах положительнее равновесного потенциала данной реакции. Это условие означает только возможность протекания электродной реакции в соответствующей области потенциалов, но ничего не говорит о том, протекает ли реакция на самом деле и какова ее скорость. Ответы на эти вопросы даются не термодинамикой, а электрохимической кинетикой.

Понятие «скорость электрохимической реакции» требует разъяснения. Скорость реакции — количество превращаемого в единицу времени реагента — пропорциональна току. Значение же тока зависит не от собственных свойств гальванической цепи, а задается извне, и его можно произвольно менять от нуля до предельного для данной системы значения. Поэтому фактическая скорость не является показателем электродной реакции. Однако при прохождении тока возникает поляризация электрода, т. е. сдвиг потенциала от равновесного его значения. Значение поляризации зависит как от природы реакции, так и от плотности тока. При одной и той же плотности тока поляризация для одних реакций велика, для других — мала. Термин «медленные реакции» применяют для реакций, связанных с большой поляризацией; для них более низкие («нормальные») значения поляризации достижимы только при очень малых токах. Для «быстрых реакций» характерны низкие

значения поляризации. Таким образом, количественной характеристикой относительной скорости электрохимической реакции является поляризация при определенной плотности тока или плотность тока при определенной поляризации.

В случае редокс-реакций поляризация зависит и от природы нерасходуемого электрода, на котором протекает данная реакция (в отличие от равновесного потенциала, который не зависит от природы электрода). Поэтому под термином «реакция» будем подразумевать реакцию на определенном электроде.

При прохождении тока через гальваническую цепь поляризационные явления на каждом из электродов не зависят от процессов, протекающих на втором электроде или от свойств последнего. Поэтому при изучении этих явлений рассматривают поведение каждого электрода в отдельности.

6.1.2. Поляризация электрода

В электрохимической литературе понятие «поляризация электрода» имеет три значения:

1) явление изменения потенциала электрода при прохождении тока;

2) процесс, осуществляемый экспериментатором, направленный на изменение потенциала путем пропускания тока соответствующего направления и значения;

3) количественное значение сдвига ΔE потенциала электрода под током E_i от равновесного значения E_0 [ср. уравнение (2.28)].

При анодном токе значение ΔE положительно, при катодном — отрицательно. В выражениях «большая поляризация», «поляризация растет» и т. п. в случае катода подразумевают модуль поляризации.

Если бестоковый потенциал электрода неравновесен, значение поляризации по уравнению (2.28) относят к рассчитанному равновесному потенциалу реакции, а не к фактическому бестоковому потенциалу (который часто невоспроизводим). Иногда термодинамический расчет равновесного потенциала невозможен, например, при одновременном протекании нескольких электродных реакций. В этом случае либо пользуются понятием условной поляризации, отнесенной по уравнению (2.28) к фактическому бестоковому потенциалу, либо просто рассматривают потенциал электрода при данном токе, а не сдвиг потенциала от исходного значения.

6.1.3. Общий ток и парциальные токи реакции

Как указано в разд. 2.4, при равновесном потенциале внешний ток i равен нулю, но существуют парциальные токи \vec{i} и \overleftarrow{i} анодной и катодной реакций, подчиняющиеся соотношению $\vec{i} = |\vec{i}| = \overleftarrow{i} = i^0$, где i^0 — плотность тока обмена (напоминаем, что значе-

ния внешнего тока для катода, а также тока катодной парциальной реакции отрицательны). При сдвиге потенциала в положительную сторону значение \vec{i} увеличивается, а значение \overleftarrow{i} уменьшается; при сдвиге в обратную сторону увеличивается \overleftarrow{i} и уменьшается \vec{i} . Внешняя плотность тока i равна алгебраической сумме парциальных токов:

$$i = \vec{i} + \overleftarrow{i}. \quad (6.1)$$

При значительной анодной поляризации обратный (катодный) парциальный ток становится исчезающе малым и практически можно считать $i \approx \vec{i}$, а при значительной катодной поляризации $i \approx \overleftarrow{i}$.

Таким образом, всю область потенциалов можно разделить на три зоны: зоны больших значений анодной или катодной поляризации, для которых можно пренебрегать обратной парциальной реакцией, и зону малых поляризаций (по обе стороны равновесного потенциала), в которой скорости обеих парциальных реакций сравнимы.

6.1.4. Разные виды поляризации

Существуют разнообразные причины возникновения поляризации при прохождении тока через электрод и соответственно разные виды поляризации.

Электродная реакция гетерогенна, поскольку протекает на поверхности раздела двух разнородных фаз. При прохождении тока поверхностная концентрация $c_{s,j}$ участников реакции изменяется по сравнению с исходной (объемной) концентрацией $c_{v,j}$. В результате изменяется значение равновесного потенциала, определяемое уравнением Нернста, и возникает особый вид поляризации: потенциал электрода сдвигается из-за изменения его равновесного значения. Устанавливающиеся поверхностные концентрации определяются балансом скоростей электродной реакции и диффузионного подвода или отвода каждого вещества [уравнение (4.121)]. Поэтому данный вид поляризации ΔE_d называют диффузионной концентрационной поляризацией, или концентрационной поляризацией (при этом необходимо иметь в виду, что существует еще иной вид концентрационной поляризации, не связанный с диффузионными процессами; см. разд. 13.5).

Другие причины поляризации обусловлены особенностями разных стадий электрохимической реакции, приводящих к сдвигу потенциала относительно фактического. (т. е. с учетом установившихся значений поверхностных концентраций) равновесного потенциала. Эти виды поляризации, которые могут иметь разнообразный характер, объединяют термином активационная поляризация. Модуль значения активационной поляризации $|\Delta E_k|$ иногда называют перенапряжением и обозначают η .

Если на работе электрода сказываются только концентрационные изменения, а активационная поляризация отсутствует (разд. 6.3), то говорят о диффузионном режиме работы электрода, а ток называют диффузионным током i_d . Если же сказывается активационная поляризация в отсутствие заметных концентрационных изменений (разд. 6.2), то говорят о кинетическом режиме работы, и ток называют током реакции, или кинетическим током i_k . При совместном действии обоих видов поляризации (разд. 6.4) говорят о смешанном режиме работы электрода.

Поляризационное уравнение выражает зависимость значения поляризации от плотности тока. Для концентрационной поляризации вид поляризационного уравнения не связан с природой реакции или электрода. В случае активационной поляризации параметры поляризационных уравнений в решающей степени зависят от природы реакции. При одной и той же плотности тока и прочих равных условиях значения поляризации для разных реакций колеблются в широких пределах — от значений, меньших 1 мВ, до значений, превышающих 2—3 В. Вместе с тем эти уравнения имеют общие закономерности. Сравнительно простая группа уравнений получается для редокс-реакций типа



[например, реакция (1.31) между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}], которые характеризуются следующими особенностями: а) реакция связана только с переходом электрона (электронов), и в ней, кроме основных компонентов, другие вещества не участвуют; б) стехиометрические числа компонентов равны единице; в) скорость реакции пропорциональна концентрации реагентов; г) реакция протекает в одну стадию без образования промежуточных веществ; д) реакция не связана с образованием или исчезновением твердой или газообразной фазы. Для некоторых более сложных реакций тоже наблюдаются простые поляризационные зависимости, однако в большинстве случаев уравнения весьма сложны.

Здесь рассмотрим поляризационные уравнения для простейших и близких к ним редокс-реакций. Особенности более сложных реакций обсуждены в разд. 13—15.

6.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АКТИВАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

6.2.1. Поляризационные уравнения

В области больших поляризаций (точные границы этой области будут указаны ниже) зависимость значения активационной поляризации от плотности тока часто принимает вид

$$\pm \Delta E = a + b \ln |i| = a + b' \lg |i|, \quad (6.3)$$

где a и b — константы (В); $b' = 2,3 b$ (здесь и во многих последующих уравнениях знак «плюс» относится к аноду, знак «минус» — к катоду; поскольку аргумент логарифма может иметь только положительное значение, в уравнении фигурирует $|i|$, а не i).

Такая «полулогарифмическая» поляризационная зависимость была впервые установлена в 1905 г. И. Тафелем для реакции катодного выделения водорода на ряде металлических электродов и известна в электрохимической литературе как уравнение Тафеля.

Из-за логарифмического вида зависимости поляризация в большей степени зависит от параметра a , чем от параметра b . Параметр a (значение поляризации при плотности тока 1 А/м^2) для разных реакций принимает значения от 0,03 до 2—3 В. Параметр b — тафелевский коэффициент наклона — меняется в значительно более узких пределах; во многих случаях при комнатной температуре $b \approx 0,05 \text{ В}$ и $b' \approx 0,115 \text{ В}$ (округленно 0,12 В).

По причинам, которые будут ясны из дальнейшего, коэффициенты наклона часто изображают в виде

$$b \equiv RT/\beta F \quad \text{и} \quad b' = 2,3RT/\beta F \quad (6.4)$$

где β — безразмерный коэффициент, получивший название коэффициента переноса.

Для упомянутого частного значения $b = 0,05 \text{ В}$ этот коэффициент равен 0,5.

Уравнение (6.3) может быть также представлено в виде зависимости плотности тока от поляризации

$$i = \pm B \exp(\pm \beta F \Delta E / RT), \quad \text{где} \quad B \equiv \exp(-aF/RT) \quad (6.5)$$

В ряде случаев в поляризационных уравнениях в области больших поляризаций используют значения не поляризации электрода, а потенциала электрода под током:

$$\pm E_i = a^* + b \ln|i| \quad \text{или} \quad i = \pm B^* \exp(\pm \beta F E_i / RT) \quad (6.6)$$

В этом случае, в отличие от предыдущих, значения констант a^* и B^* зависят не только от природы рассматриваемой реакции, но и от электрода сравнения, относительно которого измеряется потенциал; значение константы b не изменяется.

Для графического изображения поляризационных кривых в области больших поляризаций обычно применяют полулогарифмическую систему координат $\Delta E - \lg|i|$ (рис. 6.1); в этой системе при соблюдении зависимости (6.3) поляризационная кривая имеет вид прямой линии — так называемой тафелевской прямой (кривая 1).

Во многих случаях для реальных электродов в области больших поляризаций наблюдаются более сложные поляризационные зависимости. Иногда на реальной поляризационной кривой можно выделить несколько тафелевских участков (кривая 2), каждый из которых характеризуется своими значениями параметров a и b (или B и β).

В области малых поляризаций значения активационной поляризации обычно пропорциональны плотности тока:

$$\Delta E = \rho i. \quad (6.7)$$

Коэффициент пропорциональности ρ (единицы $\text{Ом} \cdot \text{м}^2$) играет формально такую же роль, как электрическое сопротивление (рассчитанное на единицу сечения) в уравнении для закона Ома, поэтому его иногда называют сопротивлением реакции. Однако природа этого «сопротивления» не омическая.

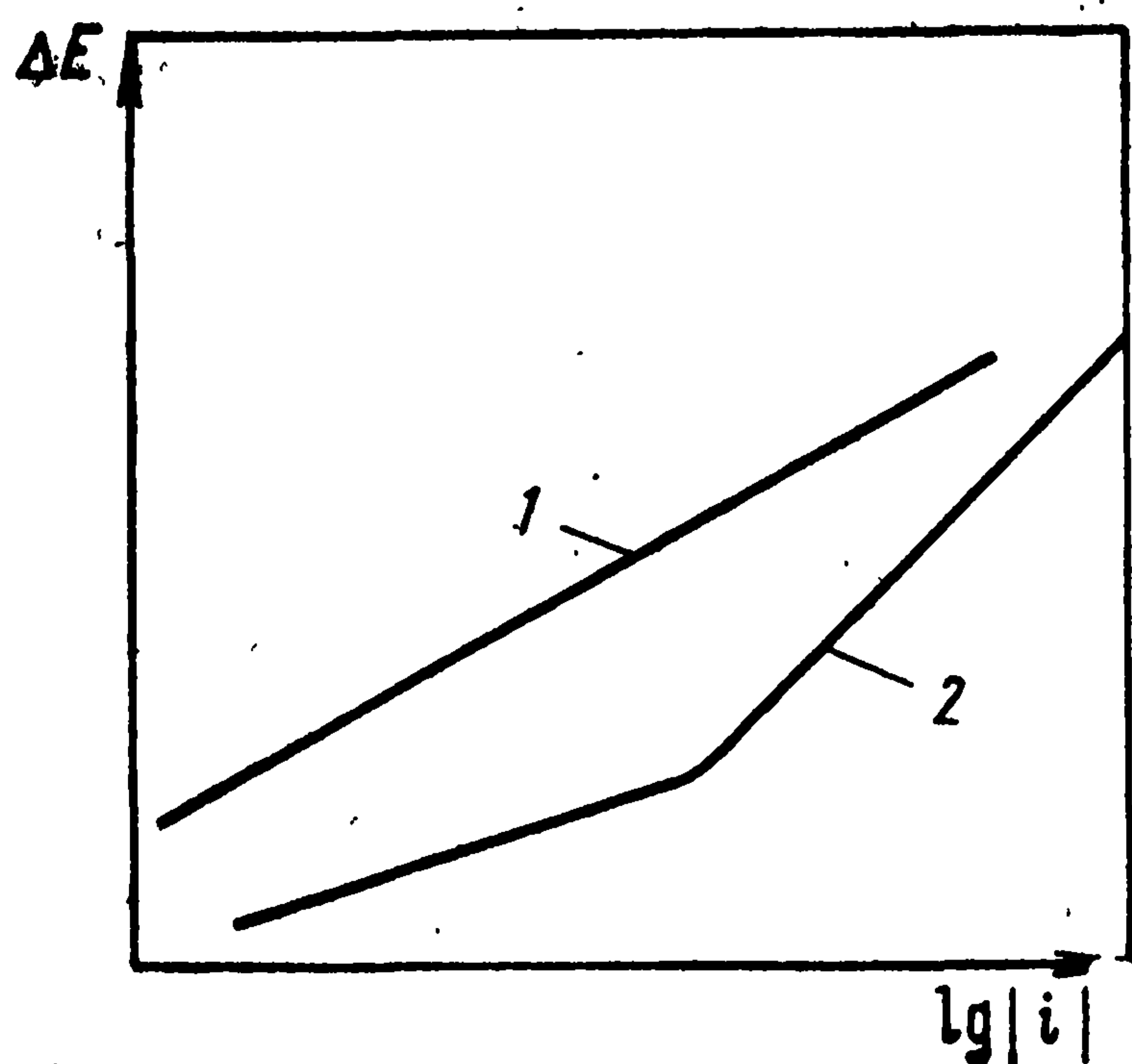


Рис. 6.1. Поляризационные кривые в области больших поляризаций:
1 — тафелевская; 2 — сложная

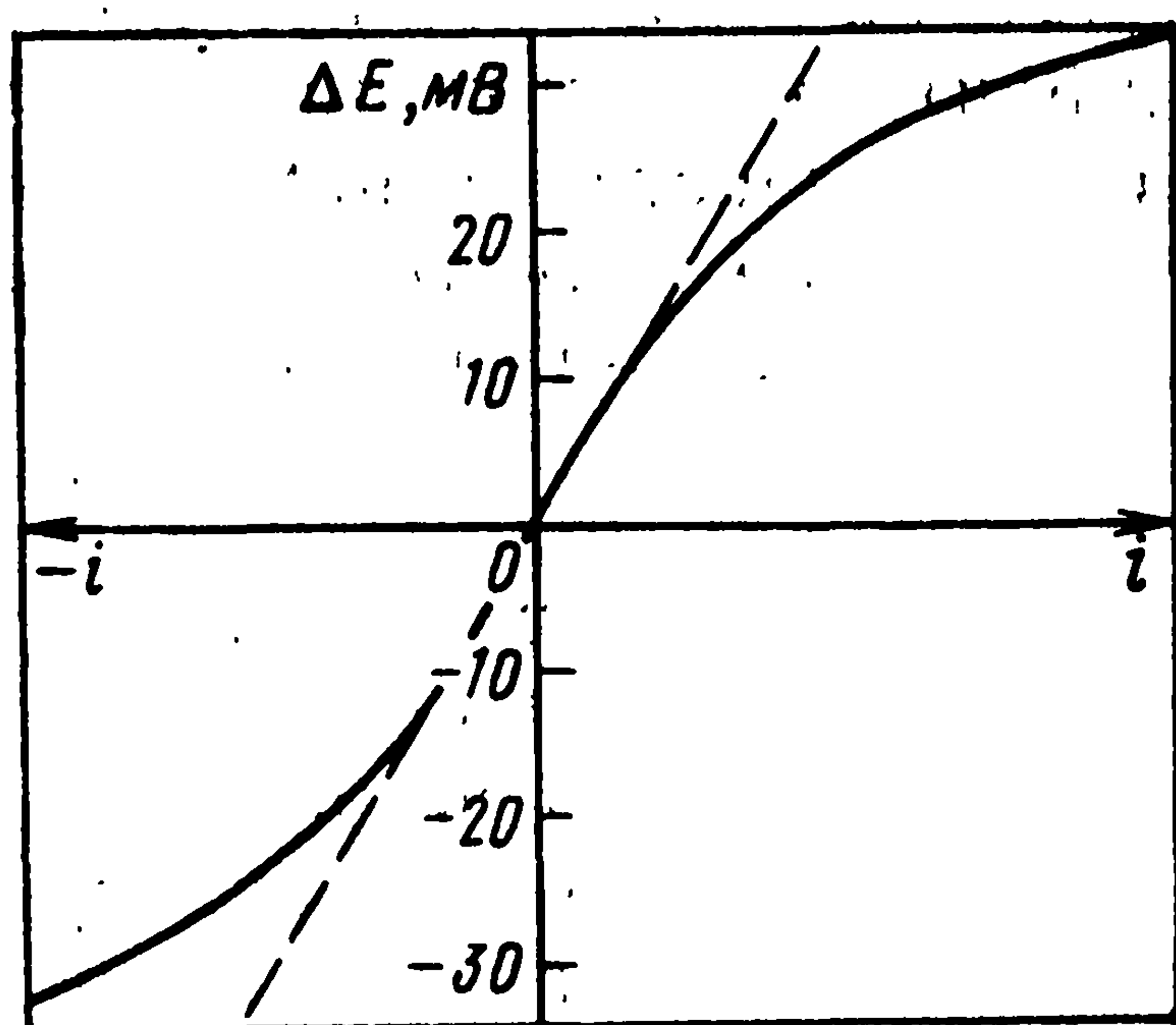


Рис. 6.2. Поляризационная кривая в области малых поляризаций

Уравнение (6.7) применимо как для анодных, так и для катодных токов. В области малых поляризаций параметр ρ для катодного и анодного токов имеет обычно одинаковое значение и наклон прямых $\Delta E, i$ не меняется при переходе через начало координат (рис. 6.2).

6.2.2. Влияние концентраций реагирующих веществ

Удельная скорость электродной реакции зависит не только от поляризации электрода, но и от концентраций реагирующих веществ. Для области больших поляризаций эту зависимость обычно представляют в виде кинетического уравнения

$$i = \pm nFk\tilde{c} \exp(\pm \beta FE_i/RT), \quad (6.8)$$

где k — константа скорости реакции, зависящая от выбора электрода сравнения; $\tilde{c} \equiv \prod c_j^{\rho_j} \equiv c_1^{\rho_1} c_2^{\rho_2} \dots$ — произведение концентраций веществ, влияющих на скорость.

Единицы измерения константы k зависят от числовых значений ρ_j .

Это уравнение используют также в виде

$$\pm E_i = a^* - b \sum \rho_j \ln c_j + b \ln |i| \quad (6.9)$$

(далее индексы при a^* и E_i указываться не будут).

Параметр ρ_j определяет кинетический порядок реакции по веществу j . Если $\rho_j = 1$, то реакция имеет первый порядок относительно данного вещества — скорость реакции пропорциональна его концентрации. Показатель ρ_j может быть как больше, так и меньше единицы (реакции дробного порядка). Иногда он даже отрицателен, т. е. скорость реакции уменьшается при увеличении концентрации данного вещества. На скорость реакции влияют концентрации обычно только исходных реагентов, хотя в отдельных случаях влияют и продукты реакции (обычно они тормозят реакцию). Для реагентов показатель ρ_j

может как совпадать со значением стехиометрического коэффициента ν_1 , так и не совпадать. Иногда на скорость реакции влияют вещества, в ней не участвующие.

В случае простой редокс-реакции типа (6.2) кинетическое уравнение принимает вид

$$i = \pm nFkc_j \exp(\pm \beta FE/RT); \quad (6.10)$$

здесь константа k выражается в единицах м/с.

Изменение концентрации реагирующего вещества влияет не только на скорость реакции, но и на значение равновесного потенциала. Поэтому небезразлично, что использовать в кинетических уравнениях — поляризацию или потенциал электрода. Если, например, для определенной анодной реакции справедливо уравнение

$$i = nFkc_1^{p_1} \exp(\beta FE/RT); \quad (6.11)$$

а для зависимости равновесного потенциала от концентрации — выражение

$$E_0 = \text{const} - (\nu_1 RT/nF) \ln c_1 \quad (6.12)$$

(реагентом в анодной реакции является восстановитель, отсюда знак минус), то при использовании поляризации уравнение примет вид

$$i = nFk'c_1^{p_1^*} \exp(\beta F\Delta E/RT), \quad (6.13)$$

где $p_1^* = p_1 - (\nu_1/n)$.

В форме записи (6.11) четко разделено влияние потенциала и концентрации на скорость реакции, в то время как в записи (6.13) влияние концентрации фигурирует два раза — в явном виде и косвенно через равновесный потенциал, входящий в величину поляризации. По этой причине для анализа влияния концентраций форма уравнения (6.11) предпочтительнее.

Таким образом, каждая электрохимическая реакция характеризуется видом кинетической зависимости, а также набором коэффициентов k , β , p и т. д. Частные значения коэффициентов относятся к определенным реакциям; поэтому коэффициенты должны быть снабжены соответствующими индексами. В дальнейшем для анодной реакции m будет использоваться нижний индекс m (например, k_m , β_m , $p_{m,j}$), а для той же реакции, протекающей в обратном (катодном) направлении — нижний индекс $-m$ (k_{-m} , β_{-m} , $p_{-m,j}$).

6.2.3. Общее кинетическое уравнение

В области больших поляризаций кинетические уравнения для парциальных токов \vec{i} и \overleftarrow{i} совпадают с уравнением для внешнего анодного (i_a) или соответственно катодного тока (i_k)

$$\vec{i} = i_a = nFk_m \tilde{c}_m \exp(\beta_m FE/RT), \quad (6.14)$$

$$\overleftarrow{i} = i_k = -nFk_{-m} \tilde{c}_{-m} \exp(-\beta_{-m} FE/RT). \quad (6.15)$$

Если закономерности парциальных реакций сохраняются во всей области потенциалов, то можно записать общее кинетическое уравнение (справедливое как для анодных, так и для катодных токов)

$$i = \vec{i} + \overleftarrow{i} = nF [k_m \tilde{c}_m \exp(\beta_m FE/RT) - k_{-m} \tilde{c}_{-m} \exp(-\beta_{-m} FE/RT)]. \quad (6.16)$$

Выражение для тока обмена при равновесном потенциале $E_0 (i^0 = \vec{i} = |\overleftarrow{i}|)$ приобретает вид

$$\begin{aligned} i^0 &= nF k_m \tilde{c}_m \exp(\beta_m FE_0/RT) = \\ &= nF k_{-m} \tilde{c}_{-m} \exp(-\beta_{-m} FE_0/RT). \end{aligned} \quad (6.17)$$

6.2.4. Взаимосвязь параметров прямой и обратной реакции

Разные электродные реакции протекают независимо друг от друга и их кинетические коэффициенты между собой не связаны. Однако для прямого и обратного хода одной и той же реакции такая связь должна существовать, поскольку при равновесном потенциале соответствующие парциальные токи становятся равными.

Решая уравнение (6.17) относительно E_0 , находим

$$E_0 = \frac{RT}{(\beta_m + \beta_{-m}) F} \ln(k_{-m}/k_m) + \frac{RT}{(\beta_m + \beta_{-m}) F} \ln(\tilde{c}_{-m}/\tilde{c}_m). \quad (6.18)$$

Это уравнение может быть сопоставлено с термодинамическим уравнением Нернста для равновесного потенциала данной системы (выраженным через концентрации компонентов)

$$E_0 = E^\circ + (RT/nF) \ln \prod_j \tilde{c}_j^{\tilde{\nu}_j}. \quad (6.19)$$

Из такого сопоставления вытекают следующие важные соотношения между кинетическими коэффициентами прямой и обратной реакций:

$$\beta_m + \beta_{-m} = n, \quad (6.20)$$

$$k_{-m}/k_m = \exp(nFE^\circ/RT), \quad (6.21)$$

$$p_{-m,j} - p_{m,j} = \tilde{\nu}_j. \quad (6.22)$$

Эти уравнения показывают, что хотя кинетические коэффициенты для отдельной реакции могут принимать любые значения, коэффициенты прямой и обратной реакций всегда между собой связаны. Связь констант скорости k_m и k_{-m} со стандартным равновесным потенциалом E° аналогична известной из физической химии связи констант скорости прямой и обратной реакции с константой равновесия K .

В случае одноэлектронной реакции ($n=1$) коэффициенты β часто принимают значения $\beta_m = \beta_{-m} = 0,5$, хотя уравнение (6.20) допускает и любые другие частные значения β в интервале $0 \geq \beta_m \geq 1$.

Кинетические уравнения (6.14) и (6.15) для внешнего тока в области высоких анодных и катодных поляризаций или для парциальных токов с использованием выражения (6.17) для тока обмена можно представить в виде

$$i_a = \vec{i} = i^0 \exp(\beta_m F \Delta E / RT), \quad (6.23)$$

$$i_k = \overleftarrow{i} = -i^0 \exp(-\beta_{-m} F \Delta E / RT), \quad (6.24)$$

а уравнение для внешнего тока во всей области потенциалов выражением

$$i = i^0 [\exp(\beta_m F \Delta E / RT) - \exp(-\beta_{-m} F \Delta E / RT)]. \quad (6.25)$$

Из сопоставления уравнений (6.5) и (6.23) вытекает, что значение эмпирической константы B совпадает со значением плотности тока обмена i^0 , а константа a в уравнении Тафеля равна

$$a = -(RT/\beta F) \ln i^0. \quad (6.26)$$

Уравнения (6.14) — (6.16), в которые входят константы скорости, потенциал электрода и концентрации, и уравнения (6.23) — (6.25), в которые входят ток обмена и поляризация электрода, вполне эквивалентны. Хотя во второй группе уравнений концентрации в явном виде не отражены, они входят в уравнения через значения тока обмена и равновесного потенциала. Условно назовем уравнения первого типа кинетическими уравнениями, в отличие от уравнений второго типа — поляризационных уравнений.

Поляризационные уравнения удобно использовать в тех случаях, когда, во-первых, измерения проводят в растворе определенного неизменного состава и, во-вторых, на электроде устанавливается равновесный потенциал, и поляризационная кривая может быть измерена не только в области больших, но и в области малых поляризаций. В остальных случаях, когда равновесный потенциал не устанавливается (например, для необратимой реакции или при концентрации одного из компонентов, равной нулю), а также, когда изучается влияние концентрации компонентов на кинетику реакции, удобнее использовать кинетические уравнения.

6.2.5. Связь кинетических параметров в областях малых и больших поляризаций

В области малых поляризаций, когда $|\Delta E| < (RT/F)$, можно разложить экспоненциальные члены уравнения (6.25) в ряд и ограничиться двумя первыми членами каждого ряда: $\exp(\pm y) \approx 1 \pm y$. В итоге с учетом уравнения (6.20) получаем

$$i = i^0 (nF/RT) \Delta E. \quad (6.27)$$

Таким образом, если зависимость между парциальными токами и потенциалом экспоненциальна, то в области малых

поляризаций за счет наложения токов прямой и обратной реакций всегда получается линейная зависимость между поляризацией и внешним током. При $|\Delta E| = 10$ мВ неточность, вносимая этим приближением, составляет в зависимости от соотношения β_m и β_{-m} от 1 до 20%; с уменьшением поляризации она тоже уменьшается. Поэтому условно считают областью малых поляризаций, в которой справедлива линейная связь (6.7), интервал значений поляризации от -10 до 10 мВ.

Из уравнения (6.27) вытекает, что кинетический параметр ρ уравнения (6.7) связан с током обмена:

$$\rho \equiv (d\Delta E/di)_{\Delta E=0} = (RT/nF) (1/i^0). \quad (6.28)$$

В областях больших анодных или катодных поляризаций можно использовать уравнения (6.23) или соответственно (6.24). Неточность, возникающая вследствие неучета обратной реакции, составляет 5% при поляризации 80 мВ (для $n=1$) и уменьшается при дальнейшем росте поляризации. Значение 80 мВ можно считать нижней границей области больших поляризаций. Для реакций с $n=2$ эта граница снижается до 40 мВ.

В промежуточных областях средних поляризаций (от 10 до 80 мВ) необходимо использовать поляризационное уравнение (6.25) в общем виде.

Анализ уравнения (6.25) показывает, что при $n=1$ и $\beta=0,5$ наблюдается следующая зависимость поляризации от отношения i/i^0 :

i/i^0	0,04	0,1	0,4	1	4	10
$ \Delta E , \text{ мВ}$	1	2,5	10	24	72	110

Таким образом, если плотность тока меньше 4% от i^0 , активационная поляризация очень мала (меньше 1 мВ), и ею практически можно пренебречь. Линейный участок поляризационной кривой сохраняется при плотностях тока до 40% i^0 . При плотностях тока больше $4i^0$ наблюдается полулогарифмическая поляризационная зависимость.

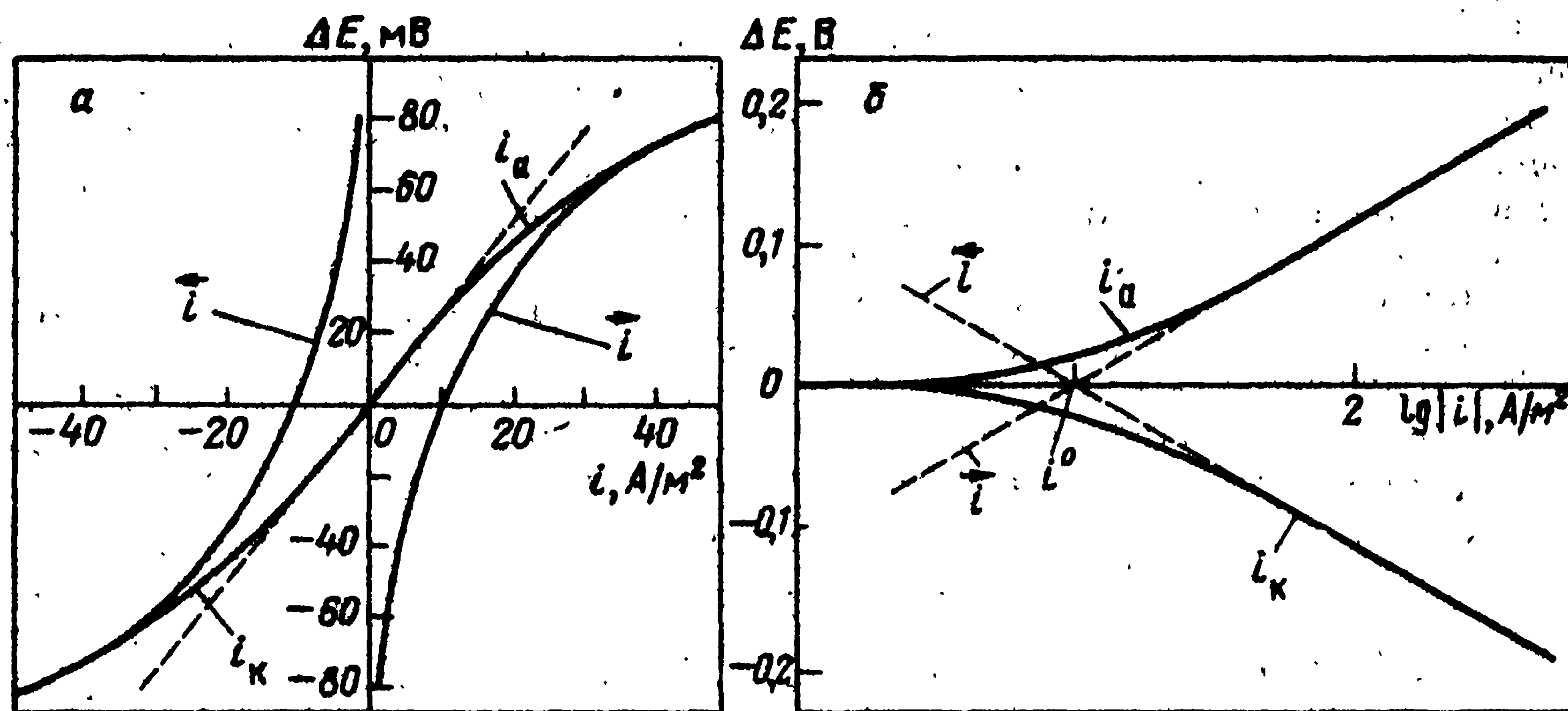


Рис. 6.3. Кривые зависимости анодного i и катодного i парциальных токов, а также анодного i_a и катодного i_k внешнего тока от потенциала

На рис. 6.3, а представлены кривые зависимости парциальных токов \vec{i} и \overleftarrow{i} и внешнего тока i_a или i_k от значений поляризации. На рис. 6.3, б те же кривые представлены в полулогарифмической системе координат. Ясно видны область малых поляризаций с линейной зависимостью ΔE от i , области большой поляризации с полулогарифмической зависимостью, а также соответствующие промежуточные области средних поляризаций.

На рис. 6.3, б прямые для парциальных токов \vec{i} и \overleftarrow{i} пересекаются при равновесном потенциале ($\Delta E = 0$). Абсцисса точки пересечения, согласно уравнению (6.17), соответствует току обмена i° . Следовательно, ток обмена может быть определен путем экстраполяции линейных участков экспериментально измеренных анодной или катодной поляризационных кривых в координатах $\lg i - \Delta E$ до равновесного потенциала. Кроме того, согласно уравнению (6.27), ток обмена может быть определен по наклону поляризационной кривой в координатах $i - \Delta E$ вблизи равновесного потенциала.

6.2.6. Зависимость тока обмена от концентраций

Подставляя в уравнение (6.17) зависимость (6.19) равновесного потенциала от концентраций компонентов, получаем

$$i^\circ = nFk_m \exp(\beta_m FE^\circ/RT) \prod c_j^{(p_{m,j} + \beta_m \nu_m/n)} \quad (6.29)$$

или аналогичное уравнение с параметрами k_{-m} , β_{-m} и $p_{-m,j}$. С учетом уравнений (6.20) — (6.22) эти выражения можно преобразовать к виду

$$i^\circ = nFk_m^\circ \prod c_j^{(1/n)} (\beta_m p_{-m} + \beta_{-m} p_m), \quad (6.30)$$

$$\text{где } k_m^\circ = k_m^{(\beta_{-m}/n)} k_{-m}^{(\beta_m/n)}. \quad (6.31)$$

Стандартная константа скорости k_m° характеризует скорости как прямой, так и обратной реакций. В отличие от значений k_m и k_{-m} ее значение не зависит от выбора электрода сравнения, а в отличие от тока обмена не зависит от концентраций компонентов. Таким образом, эта константа однозначно характеризует кинетические свойства данной электродной реакции. Иногда для этой цели пользуются параметром i° — стандартной плотностью тока обмена, который представляет собой значение тока обмена при концентрациях компонентов, равных единице, и численно равный nFk_m° .

Из уравнения (6.30) видно, что ток обмена реакции увеличивается с ростом концентрации любого из компонентов реакции. В случае реакции типа (6.2) выражение для тока обмена принимает более простой вид

$$i^\circ = nFk_m^\circ c_{\text{Red}}^{(\beta_{-m}/n)} c_{\text{Ox}}^{(\beta_m/n)}. \quad (6.32)$$

С целью уменьшения громоздкости ряда кинетических уравнений, которые будут рассматриваться далее, целесообразно использовать следующие сокращенные обозначения.

а. Общий кинетический параметр реакции, учитывающий константу скорости и зависимость скорости реакции от потенциала:

$$h_m \equiv k_m \exp(\beta_m FE/RT); \quad h_{-m} \equiv k_{-m} \exp(-\beta_{-m} FE/RT). \quad (6.33)$$

Частные значения h_m и h_{-m} при равновесном потенциале E_0 обозначим соответственно h_m° и h_{-m}° . В отличие от констант k_m и k_{-m} параметры h_m и h_{-m} не зависят от выбора электрода сравнения.

б. Фактор отклонения системы от равновесного состояния

$$\gamma_m \equiv h_m/h_m^\circ \equiv \exp(\beta_m F\Delta E/RT), \quad (6.34)$$

$$\gamma_{-m} \equiv h_{-m}/h_{-m}^\circ \equiv \exp(\beta_{-m} F\Delta E/RT).$$

При равновесном потенциале $\gamma_m = \gamma_{-m} = 1$.

Используя эти обозначения, можно изобразить общее кинетическое уравнение в виде

$$i = nF(h_m \tilde{c}_m - h_{-m} \tilde{c}_{-m}), \quad (6.35)$$

поляризационное уравнение в виде

$$i = i^\circ (\gamma_m - \gamma_{-m}), \quad (6.36)$$

а выражение для плотности тока обмена

$$i^\circ = nFh_m^\circ \tilde{c}_m = nFh_{-m}^\circ \tilde{c}_{-m}. \quad (6.37)$$

6.3. ДИФФУЗИОННАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

6.3.1. Раствор с избытком постороннего электролита

В случае чистой концентрационной поляризации, когда нет активационной поляризации, потенциал электрода сохраняет равновесное значение, но относящееся к измененным неравновесным значениям поверхностных концентраций $c_{S,j}$

$$E = E^\circ + (RT/nF) \sum \tilde{v}_j \ln c_{S,j}. \quad (6.38)$$

Следовательно, значение концентрационной поляризации определяется выражением

$$\Delta E = (RT/nF) \sum \tilde{v}_j \ln (c_{S,j}/c_{V,j}) \quad (6.39)$$

(уравнения для концентрационной поляризации часто используются совместно с диффузионными и кинетическими уравнениями; поэтому в них удобнее использовать концентрации, а не активности).

Поверхностные концентрации, устанавливающиеся в результате баланса скоростей электродной реакции и подвода или отвода компонентов путем диффузии и миграции, определяются уравнением (4.22). Отсюда общее выражение для концентрационной поляризации принимает вид

$$\Delta E = (RT/nF) \sum \tilde{v}_j \ln [1 + (\text{sign } \tilde{v}_j) i/|i_l|]. \quad (6.40)$$

Это выражение, в которое входит параметр i , а не $|i|$, справедливо как для анодного, так и для катодного ($i < 0$) токов.

Для простой реакции типа (6.2), когда $v_{Ox} = v_{Red} = 1$, уравнение значительно упрощается

$$\Delta E = (RT/nF) \ln \frac{1 + (i/|i_{l,Ox}|)}{1 - (i/i_{l,Red})}. \quad (6.41)$$

Последнее уравнение легко может быть решено относительно i :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{|i_{l,Ox}| [\exp(nF\Delta E/RT) - 1]} + \frac{1}{i_{l,Red} [1 - \exp(-nF\Delta E/RT)]}. \quad (6.42)$$

В области малых поляризаций, когда можно ограничиться двумя членами разложения экспоненциальных выражений в ряд, из данного уравнения следует, что

$$\Delta E = (RT/nF) [(1/|i_{l,Ox}|) + (1/i_{l,Red})] i, \quad (6.43)$$

т. е. получается линейная зависимость между плотностью тока и значением поляризации. Сопоставление с уравнением (6.7) показывает, что в случае чистой концентрационной поляризации параметр ρ связан с предельным током

$$\rho = (RT/nF) [(1/|i_{l,Ox}|) + (1/i_{l,Red})]. \quad (6.44)$$

На рис. 6.4, а кривая 1 изображает зависимость плотности тока от ΔE , соответствующую уравнению (6.42) для $n=2$. При нулевой поляризации ток равен нулю. При анодной поляризации ток стремится к предельному значению $i_{l,Red} = nF\kappa_{Red}C_{V,Red}$ [ср. с уравнением (4.16)]. Как видно из рис. 6.4, б, поверхностная концентрация $C_{S,Red}$ при этом падает до нуля, а значение $C_{S,Ox}$ увеличивается до $C_{V,Ox} + (\kappa_{Red}/\kappa_{Ox})C_{V,Red}$ [ср. с уравнением (4.20)]. Аналогично, при катодной поляризации ток стремится к предельному значению $i_{l,Ox}$ поверхностная концентрация Ox падает до нуля, а поверхностная концентрация Red увеличивается до $C_{V,Red} + (\kappa_{Ox}/\kappa_{Red})C_{V,Ox}$.

Кривая 1 на рис. 6.4, а симметрична относительно точки перегиба А. В этой точке $i = 1/2[i_{l,Red} - |i_{l,Ox}|]$, поэтому эта точка получила название точки полуволны. Согласно уравнению (4.16) и (4.20), поверхностные концентрации $C_{S,Red}$ и $C_{S,Ox}$ в этой точке равны половине указанных выше предельных значений. Подставляя эти значения в уравнение Нернста, получаем для потенциала этой точки $E_{1/2}$ (потенциала полуволны)

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/nF) \ln (\kappa_{Red}/\kappa_{Ox}). \quad (6.45)$$

Потенциал полуволны не зависит от концентраций компонентов. Вместе с тем из-за изменения равновесного потенциала значение поляризации в этой точке зависит от концентрации компонентов. Так как значения κ_{Red} и κ_{Ox} обычно мало различаются, значение потенциала полуволны близко к E° .

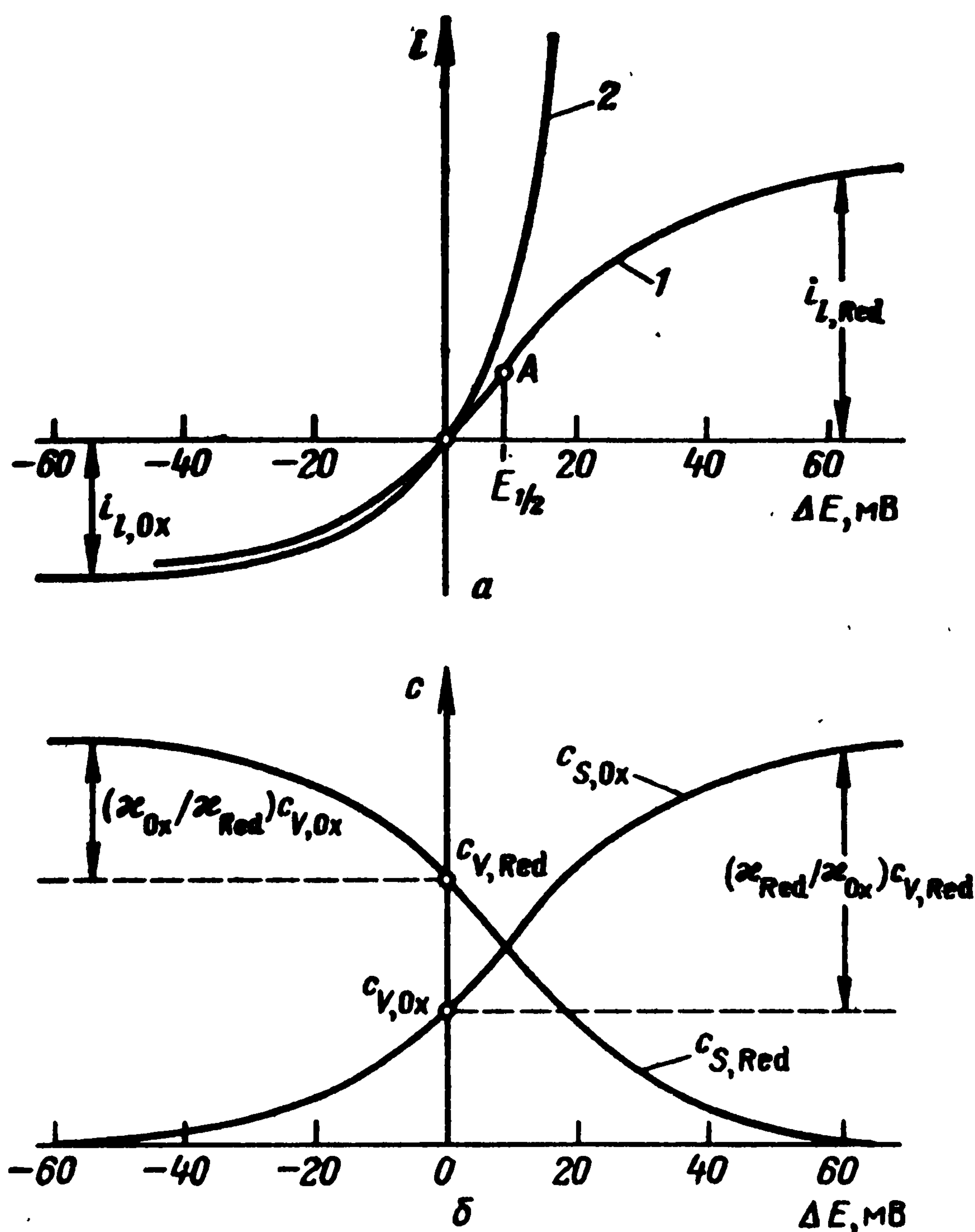


Рис. 6.4. Кривые концентрационной поляризации (а) и кривые зависимости поверхностных концентраций от поляризации для поляризационной кривой 1 (б):

1 — $c_{V,Red} \approx c_{V,0x}$; 2 — $c_{V,Red} \gg c_{V,0x}$

С помощью параметра $E_{1/2}$ (и с учетом уравнения Нернста) можно преобразовать уравнение (6.41) в довольно удобный вид:

$$E_i = E_{1/2} + (RT/nF) \ln \frac{|i_{l,0x}| + i}{i_{l,Red} - i} \quad (6.46)$$

Кривые концентрационной поляризации для разных соотношений концентраций представлены на рис. 6.5.

Рассмотрим несколько частных случаев.

1. Концентрация одного из компонентов и соответственно его предельный ток равны нулю. Так как в этом случае уравнение Нернста для равновесного потенциала неприменимо, необходимо использовать кинетическое уравне-

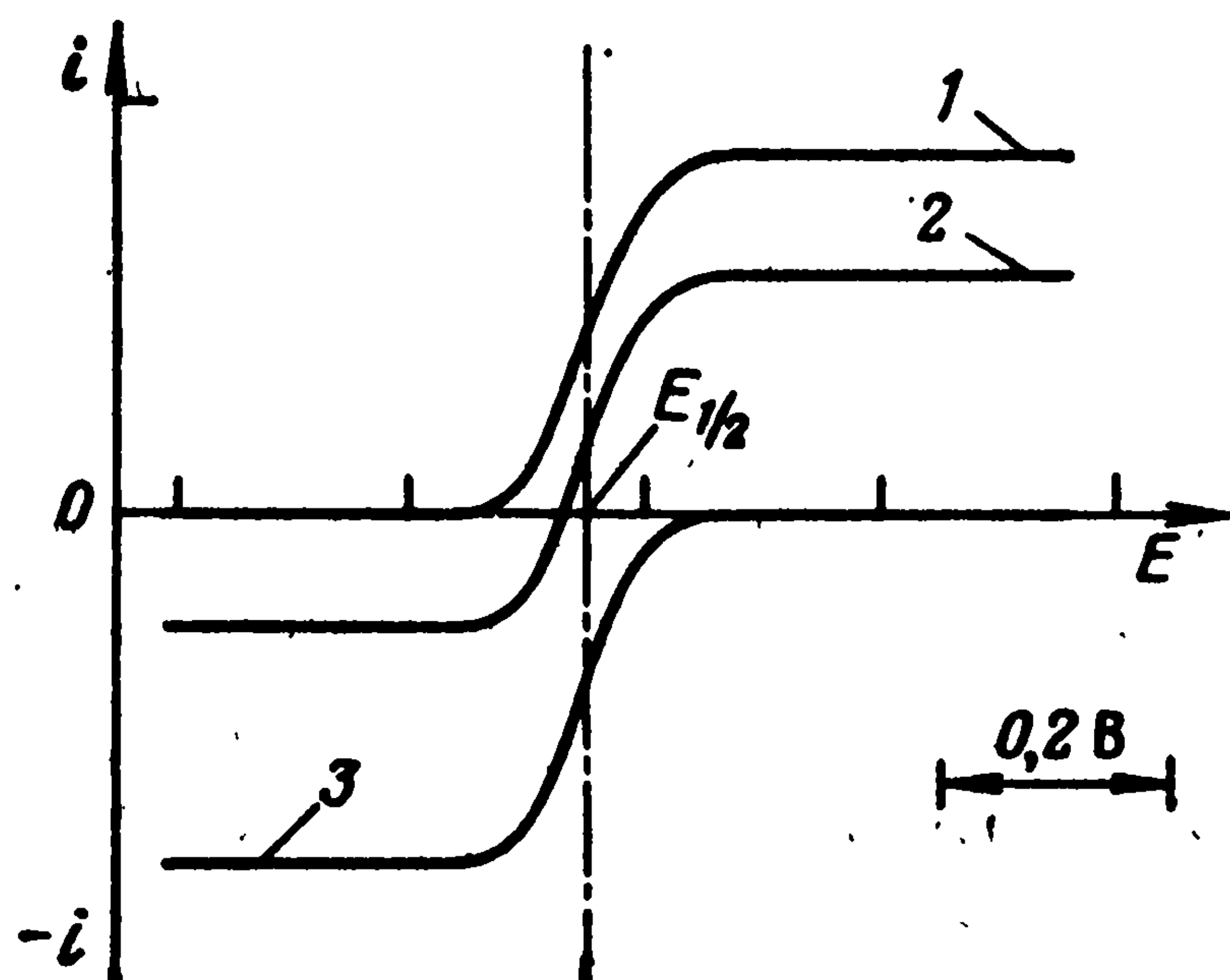


Рис. 6.5. Кривые концентрационной поляризации (i, E):

1 — $c_{V,0x} \approx 0$; 2 — $c_{V,0x} < c_{V,Red}$; 3 — $c_{V,Red} = 0$

ние, выраженное через потенциал, а не через поляризацию. Если в растворе отсутствует окислитель ($c_{l,ox}=0$), то в системе возможен только анодный ток, при котором окислитель образуется. Из уравнения (6.46) при этом следует

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln [i/(i_{l,Red} - i)] \quad (6.47)$$

(рис. 6.5, кривая 1). Аналогичным образом, если в системе отсутствует восстановитель ($c_{v,Red}=0$) и возможен только катодный ток (кривая 3)

$$E = E_{1/2} - (RT/nF) \ln [i/(i_{l,ox} - i)] \quad (6.48)$$

2. Концентрация одного из компонентов, например, восстановителя, и его предельный ток велики, так что практически $c_{s,Red} = \text{const}$, или в реакции участвует твердый компонент, концентрация которого не меняется (например металлического цинка в реакции $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$). В этом случае уравнение (6.41) принимает вид

$$\Delta E = (RT/nF) \ln [1 + (i/i_{l,ox})] \quad (6.49)$$

(рис. 6.4, кривая 2). Для данного случая необычен ход поляризационной кривой в области больших анодных токов, где $i \gg |i_{l,ox}|$ (в анодной реакции окислитель является продуктом реакции, поэтому такое соотношение возможно). В этой области

$$\Delta E = A + (RT/nF) \ln i, \quad A \equiv -(RT/nF) \ln |i_{l,ox}|, \quad (6.50)$$

т. е. в отличие от других случаев концентрационной поляризации получается линейная связь между поляризацией и логарифмом плотности тока. Эта зависимость аналогична уравнению (6.3), но с коэффициентом b , равным RT/nF .

Аналогичное выражение получается, если компонентом, концентрация которого не меняется, является окислитель.

6.3.2. Бинарный раствор электролита

Описанные закономерности справедливы для растворов с избытком постороннего электролита, не участвующего в электродной реакции. Если такого избытка нет, то возникают дополнительные явления; наиболее четко они выражены в бинарных растворах. В диффузионном слое из-за наличия градиента общей концентрации электролита возникает заметный диффузионный потенциал ϕ_d . Кроме того, если ион электролита является реагентом, то из-за уменьшения общей концентрации уменьшается электропроводность раствора и возникает дополнительное омическое падение потенциала $\phi_{ом}$. Обе эти разности потенциала сосредоточены в диффузионном слое раствора и, строго говоря, не входят в поляризацию электрода. Однако во время поляризационных измерений обычно определяют потенциал электрода относительно точки в растворе, находящейся на некотором небольшом удалении от электрода за пределами диффузионного слоя. Поэтому измеряемое значение поляризации $\Delta E_{изм}$ наряду с истинной поляризацией ΔE включает и общее падение потенциала в диффузионном слое $\phi = \phi_d + \phi_{ом}$.

Рассмотрим для примера реакцию катодного осаждения металла из бинарного раствора электролита M_+A_- концентрации c_k . В пределах диффузионного слоя концентрация изменяется от $c_{v,k}$ до $c_{s,k}$. Анион не разряжается и его распределе-

ние в диффузионном слое определяется условием равновесия $\bar{\mu}_{S,-} = \bar{\mu}_{V,-}$. Подставляя сюда зависимость электрохимического потенциала от электродного потенциала и от концентрации аниона $c = \tau_- c_k$ [уравнения (3.13) и (3.17)] и учитывая, что $-z_- \tau_- = z_k$, находим

$$\varphi = -[\mu_{S,-} - \mu_{V,-}]/z_- F = \tau_- (RT/z_k F) \ln [c_{S,k}/c_{V,k}]. \quad (6.51)$$

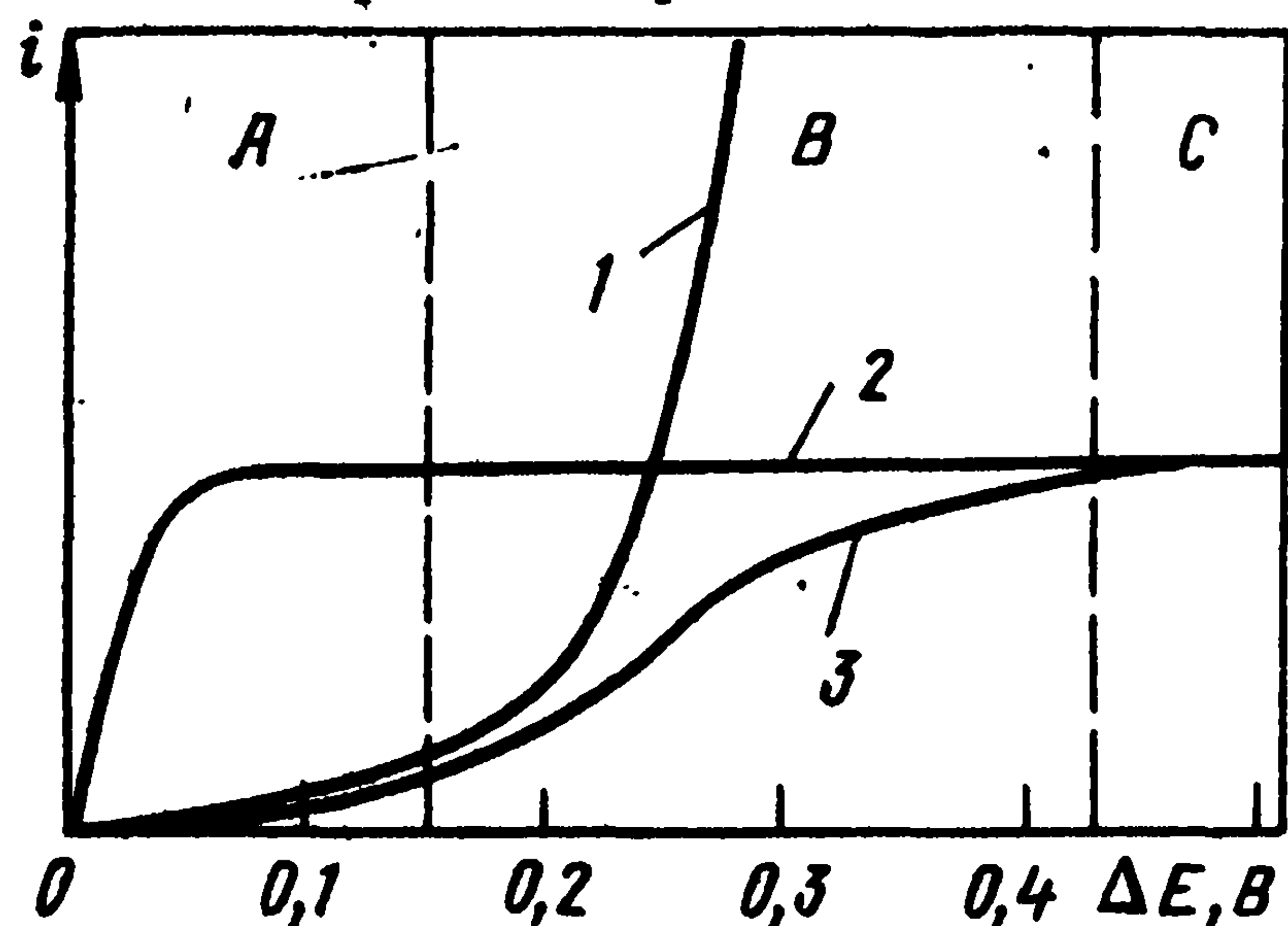
Сравнивая это выражение со значением концентрационной поляризации по уравнению (6.39) и учитывая, что в данном случае $v_+ = 1$ и $n = z_+ = z_k/\tau_+$, нетрудно заметить, что в бинарном растворе измеряемое значение поляризации в $1 + (\tau_-/\tau_+)$ раз больше, чем при том же градиенте концентрации реагирующего иона в присутствии избытка постороннего электролита (напомним, что согласно выводу в разд. 4.3, в бинарном растворе во столько же раз увеличивается значение предельного тока).

Можно также вычислить в отдельности значения φ_d (по уравнениям, приведенным в разд. 5.2) и значения φ_{om} , определяя распределение концентрации в диффузионном слое и, отсюда, распределение электропроводности раствора. Получаемое при этом суммарное значение φ совпадает со значением из уравнения (6.51).

6.4. НАЛОЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И АКТИВАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

Поляризационные и кинетические уравнения, описанные в разд. 6.1 и 6.2, выведены в предположении, что в ходе реакции концентрации компонентов не меняются. Таким образом, фигурирующий в этих уравнениях ток является кинетическим током i_k . Точно так же ток, фигурирующий в уравнениях разд. 6.3, является диффузионным током i_d . При одновременном действии двух видов поляризации реальный ток i (рис. 6.6, кривая 3) при одной и той же поляризации меньше токов i_k и i_d (кривые 1 и 2).

Рассмотрим совместное действие концентрационной и активационной поляризаций на примере простой реакции типа (6.2), для которой парциальные токи пропорциональны концентра-



циям соответствующих реагентов. Примем также, что в растворе имеется избыток постороннего электролита. Поляризационное уравнение (6.36) с учетом изменений concentra-

Рис. 6.6. Кривые зависимости $i, \Delta E$ при активационной (1), концентрационной (2) и общей (3) поляризации

ций можно записать в виде

$$i = i^0 [\gamma_m (c_{S,Red}/c_{V,Red}) - \gamma_{-m} (c_{S,Ox}/c_{V,Ox})]. \quad (6.52)$$

Заменяя поверхностные концентрации согласно уравнению (4.22), получаем

$$i = i^0 \{ \gamma_m [1 - (i/i_{l,Red})] - \gamma_{-m} [1 + (i/|i_{l,Ox}|)] \} \quad (6.53)$$

или, решая относительно i , имеем

$$i = \frac{i^0 (\gamma_m - \gamma_{-m})}{1 + \gamma_m (i^0/i_{l,Red}) + \gamma_{-m} (i^0/|i_{l,Ox}|)}. \quad (6.54)$$

В области малых поляризаций, где $\gamma_m \approx 1 + \beta_m F \Delta E / RT$ и $\gamma_{-m} \approx 1 - \beta_{-m} F \Delta E / RT$, это уравнение переходит в следующее:

$$\Delta E = (RT/nF) [(1/i^0) + (1/i_{l,Red}) + (1/|i_{l,Ox}|)] i, \quad (6.55)$$

из чего следует для кинетического параметра ρ выражение

$$\rho = (RT/nF) [(1/i^0) + (1/i_{l,Red}) + (1/|i_{l,Ox}|)]. \quad (6.56)$$

Уравнение (6.56) является обобщением уравнений (6.28) и (6.44); оно показывает, что формальное сопротивление аддитивно складывается из сопротивления реакции (первое слагаемое в скобках) и сопротивления диффузии (второе и третье слагаемые).

Из уравнения (6.54) непосредственно следует важное соотношение

$$1/i = (1/i_k) + (1/i_d), \quad (6.57)$$

где i_k определяется уравнением (6.36), а i_d — уравнением (6.42).

В тех случаях, когда $i_d \gg i_k$ (зона А на рис. 6.6), реальный ток i практически совпадает с кинетическим током $i \approx i_k$, и электродная реакция протекает в кинетическом режиме. Если $i_d \ll i_k$ (зона С), то практически $i \approx i_d$, и режим работы диффузионный. Если значения i_d и i_k сравнимы, то наблюдается смешанный режим работы электрода (зона В). Соотношение этих токов зависит от кинетических параметров i^0 , β_m и β_{-m} и др.) и от потенциала (значений γ_m и γ_{-m}).

Часто утверждают, что общая поляризация ΔE при определенной плотности тока аддитивно складывается из значений чисто концентрационной ΔE_d и чисто активационной поляризации ΔE_k . Это утверждение справедливо только в области малых поляризаций, когда значения поляризации пропорциональны плотности тока. В других областях оно неверно. Действительно, общая поляризация, определяемая уравнением (6.53) (рис. 6.6, кривая 3), больше суммы частных видов поляризации, определяемых для той же плотности тока уравнениями (6.25) и (6.41) (кривые 1 и 2). Это связано с разным характером влияния концентрационных изменений на концентрационную и активационную поляризации.

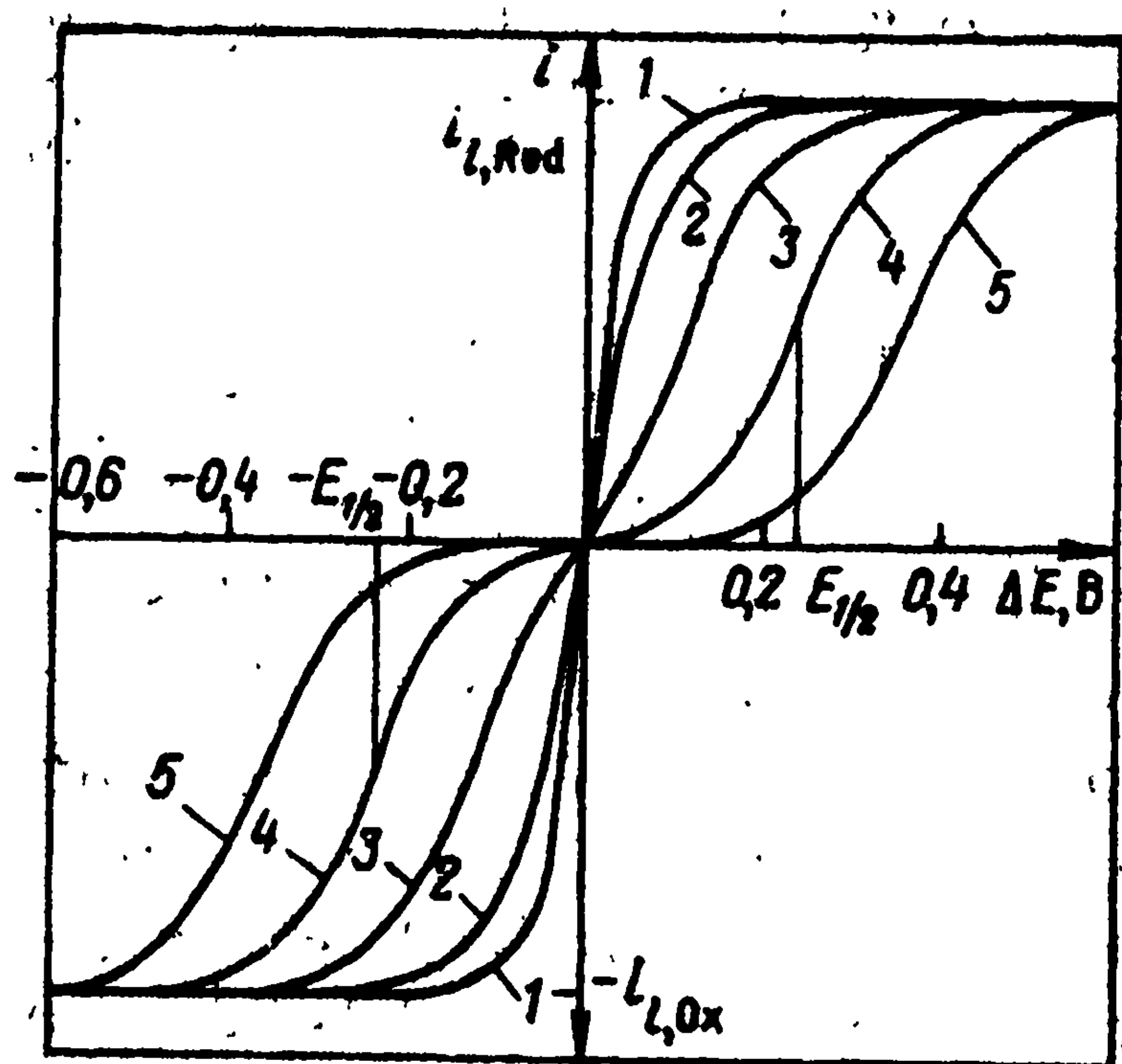


Рис. 6.7. Кривые зависимости $i, \Delta E$ для общей поляризации при $i_{l, \text{Red}} = |i_{l, \text{Ox}}|$ и разных отношениях i°/i_l :
1 — ∞ ; 2 — 1; 3 — 0,1; 4 — 0,01; 5 — 0,001 (значения $E_{1/2}$ указаны для кривой 4)

На рис. 6.7 и 6.8 представлены поляризационные кривые, соответствующие полученным уравнениям для частного случая, когда $\beta_m = \beta_{-m} = 0,5$ ($n=1$) и когда $i_{l, \text{Red}} = |i_{l, \text{Ox}}|$ (так как значения χ_{Red} и χ_{Ox} близки, это означает, что $c_{V, \text{Red}} \approx c_{V, \text{Ox}}$). На рис. 6.7 кривая 1 изображает случай чистой концентрационной поляризации ($i^\circ \rightarrow \infty$), а остальные кривые показывают влияние уменьше-

ния тока обмена (констант скорости реакции) при неизменных значениях предельных токов. На рис. 6.8 кривая 1 соответствует чистому кинетическому режиму ($i_{l, \text{Red}} \rightarrow \infty$), а остальные кривые, полученные при неизменном значении тока обмена, показывают влияние постепенного уменьшения предельного диффузионного тока вследствие уменьшения констант диффузионного переноса χ_i (например, в результате снижения скорости вращения электрода, но не уменьшения концентрации, так как при этом изменился бы ток обмена).

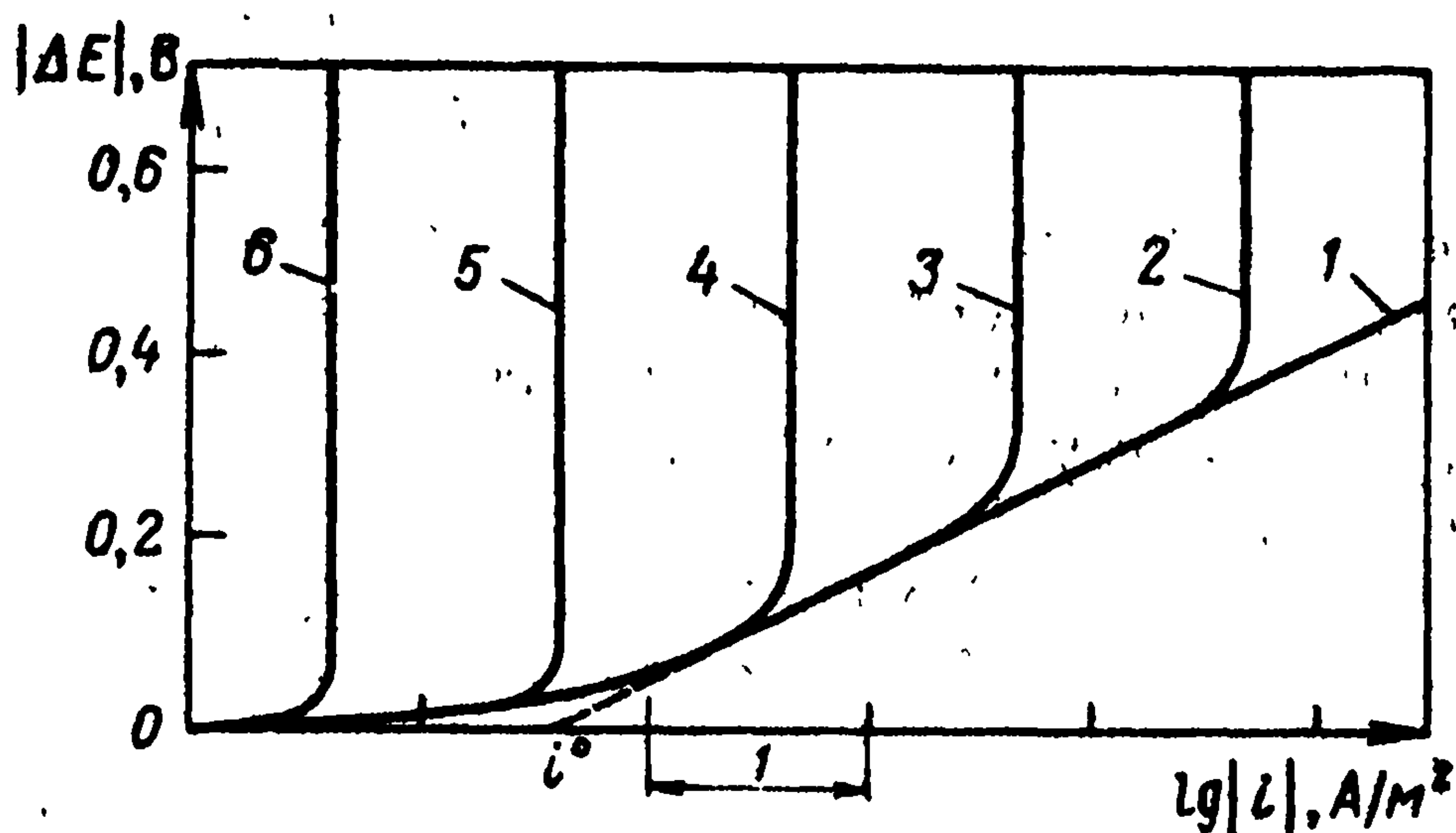
Из рисунков, а также анализа уравнения (6.54) вытекает, что в рассматриваемом частном случае при значениях $i^\circ/i_l > 5$ наблюдается практически чисто диффузионный режим работы электрода во всей области потенциалов. Реакции такого типа условно называют обратимыми (термодинамически равновесными) реакциями. При уменьшении этого отношения в области малых плотностей тока появляется область смешанного режима, а затем, при значениях ниже 0,05 — область практически чисто кинетического режима. В реакциях, для которых это отношение меньше 0,02, кинетический режим охватывает область не только малых, но частично и больших поляризаций. Такие реакции условно называют необратимыми. Необходимо иметь в виду, что даже при сильной необратимости реакции (очень малом значении i°/i_l), кинетический режим сохраняется до значений плотностей тока, около 10% от предельного. При более высоких плотностях тока по мере приближения к предельному диффузионному току всегда проявляется влияние диффузионных процессов и режим работы электрода становится смешанным.

Указанные пределы разных областей иногда удобнее выразить через общую константу скорости реакции k_m° [уравнение (6.31)] и константу диффузионного переноса χ_i . В нашем примере с учетом того, что $c_{V, \text{Red}} \approx c_{V, \text{Ox}} = c_V$ и, следовательно, $i^\circ = nFk_m^\circ c_{V, i}$, можно заменить отношение i°/i_l на k_m°/χ_i .

Экспериментально реализуемые значения χ_i колеблются примерно от $5 \cdot 10^{-6}$ м/с (естественная конвекция) до $2 \cdot 10^{-4}$ м/с (вращающийся дисковый электрод при $f = 10\,000$ мин $^{-1}$). Таким образом, реакции, для которых значения $k_m^\circ > 10^{-3}$ м/с, остаются обратимыми при любой интенсивности перемешивания. Такие реакции называют полностью обратимыми («очень быстрыми»). Если же $k_m^\circ < 10^{-7}$ м/с, то реакции всегда необратимы — полностью необратимые («очень медленные») реакции. В промежуточной области зна-

Рис. 6.8. Кривые зависимости ΔE от $\lg i$ для общей поляризации при разных отношениях i°/i_l ($i^\circ = \text{const}$):

1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,1; 5 — 1; 6 — 10



чений константы характер реакции зависит от условий перемешивания. Для других значений β_m и β_{-m} и отношений $i_{l,Red}/|i_{l,Ox}|$ или $c_{V,Red}/c_{V,Ox}$ границы перехода от одного режима работы к другому несколько смешаются, но общая картина явлений не изменяется.

На рис. 6.7 видна характерная особенность поляризационных кривых. Для обратимых реакций (кривая 1) анодная и катодная ветви кривой образуют единую ступень или «волну». В случае необратимых реакций возникают две самостоятельные волны — анодная и катодная, каждая из которых характеризуется своей собственной точкой перегиба — точкой полуволны. Чем меньше отношение i^0/i_l , тем больше разница между значениями потенциалов полуволны анодных и катодных волн.

Для анодной реакции в области больших поляризаций ($\gamma_m \gg \gamma_{-m}$) и смешанного режима уравнение (6.54) принимает вид

$$i = i_{l,Red} i^0 \gamma_m / (i_{l,Red} + i^0 \gamma_m). \quad (6.58)$$

или, если решить относительно γ_m и перейти к поляризации,

$$\Delta E = A' + (RT/\beta_m F) \ln [i / (i_{l,Red} - i)], \quad (6.59)$$

$$A' \equiv (RT/\beta_m F) \ln (i_{l,Red}/i^0).$$

Аналогичным образом для катодной реакции в тех же условиях

$$\Delta E = A'' - (RT/\beta_{-m} F) \ln |i / (i_{l,Ox} - i)|, \quad (6.60)$$

$$A'' \equiv (RT/\beta_{-m} F) \ln (i^0 / |i_{l,Ox}|).$$

Эти уравнения напоминают уравнения (6.47) и (6.48) для чисто диффузионного режима, но отличаются от них в n/β_m (n/β_{-m}) раз большим значением предлогарифмического коэффициента.

Для того чтобы исследовать влияние концентраций компонентов реакции, необходимо использовать кинетическое уравнение вида (6.35). Подставляя в него значения поверхностных концентраций, получим

$$i/nF = h_m c_{V,Red} [1 - (i/i_{l,Red})] - h_{-m} c_{V,Ox} [1 + (i/|i_{l,Ox}|)], \quad (6.61)$$

или, если решить относительно i и учесть, что $i_{l,j} = nF \kappa_j c_{V,j}$,

$$i/nF = \frac{h_m c_{V,Red} - h_{-m} c_{V,Ox}}{1 + (h_m/\kappa_{Red}) + (h_{-m}/\kappa_{Ox})}. \quad (6.62)$$

Если концентрация одного из компонентов равна нулю, то из числителя уравнения (6.62) исчезает соответствующее слагаемое.

Для катодной реакции в области больших поляризаций ($h_m \ll h_{-m}$) и смешанного режима получаем из уравнения (6.62) выражение

$$E = A - (RT/\beta_{-m} F) \ln |i / (i_{l,Ox} - i)|, \quad (6.63)$$

$$A \equiv (RT/\beta_{-m} F) \ln (h_{-m}/\kappa_{Ox}).$$

Это уравнение напоминает уравнение (6.60), однако здесь h_{-m} — константа скорости реакции при том потенциале, относительно которого отсчитывается потенциал E^0 , в то время, как в уравнении (6.60) ток обмена i^0 относится к равновесному потенциалу. Аналогичный вид имеет уравнение для анодной реакции.

На рис. 6.9 кривая 1 показывает влияние константы κ_j (или пропорциональных ей параметров $\omega^{1/2}$ или $f^{1/2}$) на ток при постоянном потенциале для

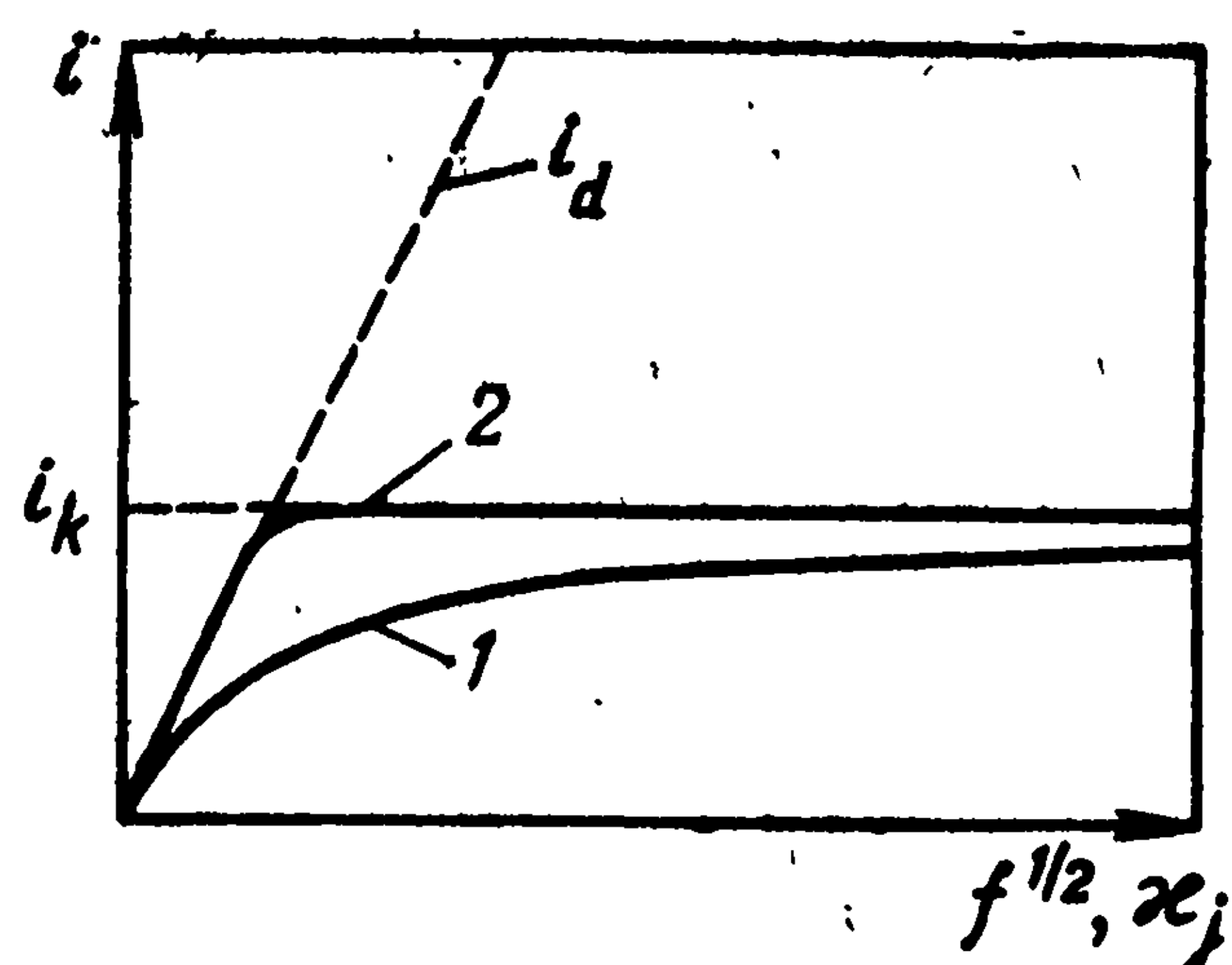


Рис. 6.9. Кривые зависимости от $f^{1/2}(\omega_j)$ общего тока для реакций первого (1) и нулевого (2) порядков

реакции со средним значением k_m° . В диффузионном режиме (малые значения f) ток растет пропорционально $f^{1/2}$. Далее рост замедляется и при определенной частоте вращения достигается кинетический режим с не зависящим от частоты вращения током. На рисунке показаны также кривые для кинетического i_k и диффузионного тока i_d .

Все приведенные выше уравнения выведены для реакций первого порядка относительно реагента. Если порядок реакции отличен, то закономерности изменяются. В частности, изменяется форма $i, f^{1/2}$ -кривых. Так как при нулевом порядке (рис. 6.9, кривая 2) концентрационные изменения не сказываются на скорости реакции, реальный ток является либо чисто диффузионным (при малых значениях f), либо чисто кинетическим, и на кривой при $i_d = i_k$ появляется резкий излом.

Глава 7

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. ПРОЯВЛЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ

В электрохимических системах стационарность при прохождении тока означает, что в любом участке цепи сохраняется постоянное во времени распределение концентраций ионов и незаряженных частиц, потенциала и других параметров. Само это распределение может отличаться от равновесного и зависеть от значения тока, но при данном токе оно во времени не меняется.

Если под влиянием внешнего воздействия («возмущения») изменить хотя бы один параметр системы, стационарность нарушается, и система становится нестационарной. В ней начинаются переходные процессы перестройки остальных параметров («отклик»), в результате которых в конце концов устанавливается новое стационарное состояние. Время перестройки (переходное время, время релаксации) — важная характеристика системы.

Основное практическое значение переходных процессов в электрохимических системах состоит в том, что они являются эффективным средством изучения ряда электродных реакций и явлений (см. гл. 9). Кроме того, нестационарные методы измерения с успехом могут быть использованы для аналитических целей (см. гл. 20).

Описанные в гл. 6 поляризационные зависимости относятся к стационарному состоянию. В первые моменты после включе-

ний тока эти закономерности не соблюдаются. Уточним понятие «включение тока». В стационарном состоянии ток (плотность тока) и поляризация электрода неразрывно связаны между собой — поляризация может быть следствием тока или ток может быть следствием поляризации. Иное дело при нестационарном состоянии. Здесь можно первично задавать либо ток, либо потенциал электрода. Если «включить ток», т. е. с самого начала задать определенное его значение (гальваностатический режим), то потенциал электрода в течение переходного времени изменится от исходного бестокового до конечного стационарного значения. Если же задать определенное значение потенциала электрода (потенциостатический режим), то в течение переходного времени по определенной закономерности изменится ток. Возможны и другие виды возмущения электрохимических систем, например, наложение потенциала, меняющегося во времени по определенной закономерности (потенциодинамический режим), или наложение переменного тока. Подробнее разные виды возмущения будут рассмотрены в гл. 9.

В течение переходного времени протекают разнообразные процессы перестройки — установление или изменение омического градиента потенциала, изменение количества зарядов в д.э.с., установление градиентов концентраций в электролите. Каждый из них имеет свою скорость и свое характерное время перестройки.

Омический градиент потенциала устанавливается практически мгновенно — быстрее времени срабатывания самых быстродействующих измерительных приборов, составляющего около 10^{-9} с. Он вызывается образованием двойного слоя, обкладки которого расположены на противоположных концах проводника.

Поляризация электродов связана с изменением числа зарядов в приповерхностном д.э.с. Возможны и другие виды изменения состояния поверхности электрода, например, процессы адсорбции или десорбции различных компонентов, на которые также затрачиваются электрические заряды. Все эти нефарадеевские процессы условно будем называть процессами заряжения поверхности электрода.

В любой момент времени внешний ток, проходящий через электрод, равен алгебраической сумме фарадеевского тока и нефарадеевского всех видов. В переходном периоде часть внешнего тока затрачивается на заряжение приповерхностного слоя и не участвует в основной электродной реакции. Эту часть тока называют током заряжения ($I_{зар}$). Ток заряжения максимален в начале переходного периода, а к концу его спадает до нуля. Переходное время заряжения $t_{зар}$ зависит от значения тока и от природы системы и может колебаться в широких пределах (от 10^{-4} до 1 с).

Установление или изменение градиентов концентрации в приповерхностном слое электролита — результат протекания основной электродной реакции. Поэтому ток, связанный с этими процессами, по своей природе является фарадеевским, хотя он и нестационарен, и при завершении перестройки концентрационного профиля падает до нуля. В отличие от других нестационарных процессов, эти процессы поддаются количественному описанию (разд. 7.2 и 7.3). Переходное время таких процессов, как правило, больше 1 с.

Поскольку различные процессы перестройки имеют разные значения переходного времени, проявление тех или других процессов зависит от способа измерения — от выбранного времени между возмущением и измерением отклика. Это дает возможность изучать разные переходные процессы в отдельности.

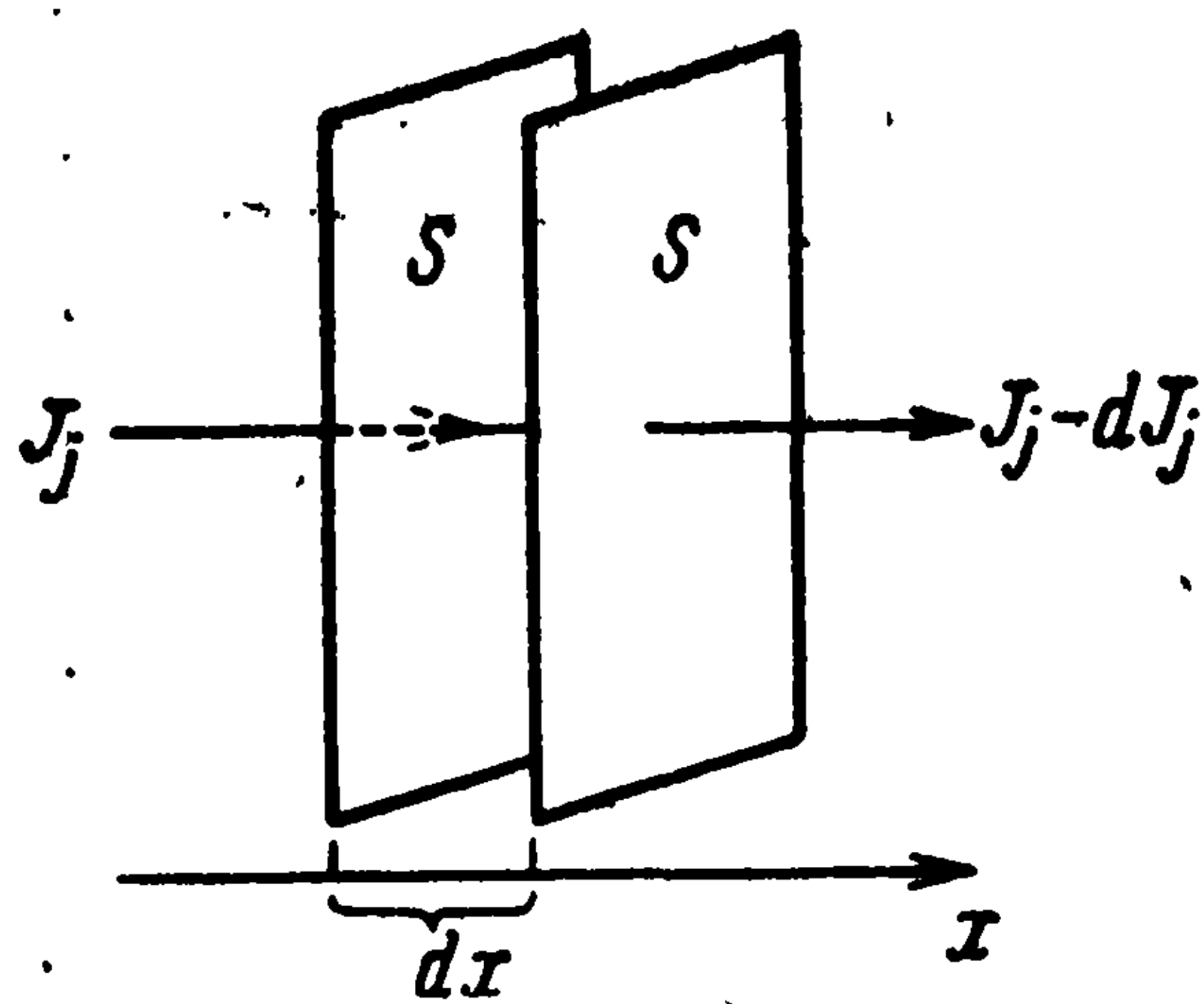


Рис. 7.1. К выводу уравнения (7.1)

7.2. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФфуЗИЯ К ЭЛЕКТРОДАМ БОЛЬШИХ РАЗМЕРОВ

В нестационарном состоянии распределение концентраций зависит не только от координаты, но и от времени. Соответствующая закономерность может быть найдена следующим образом. Рассмотрим для случая одномерной диффузии вдоль оси x элемент объема dV , который ограничен двумя плоскостями S , расположенными на расстоянии dx друг от друга (рис. 7.1); очевидно, что $dV = Sdx$. Скорость изменения концентрации $\partial c_j / \partial t$ в этом объеме равна отношению $-SdJ_j$ (уменьшения общего потока при прохождении через объем) к dV . Отсюда с использованием уравнения (4.1) имеем

$$(\partial c_j / \partial t) [= (\partial J_j / \partial x)] = D_j (\partial^2 c_j / \partial x^2) \quad (7.1)$$

(второй закон Фика). Для решения этого дифференциального уравнения необходимо дополнительно знать граничные условия, которые зависят от условий проведения измерений.

Ниже будут приведены решения для ряда характерных случаев. С целью упрощения задачи используем допущения о том, что миграция реагирующих веществ не наблюдается (большой избыток постороннего электролита) и что коэффициенты диффузии D_j не зависят от концентрации.

7.2.1. Гальваностатический режим

В момент времени $t=0$ через систему начинают пропускать электрический ток постоянной силы. В этот момент равномерное начальное распределение концентрации еще не нарушено и во всех точках раствора, в том числе вблизи поверхности электрода, концентрация не отличается от объемной концентрации $c_{v,j}$. Отсюда первое граничное условие имеет вид (для любого значения x)

$$c_j = c_{v,j} \quad \text{при } t = 0. \quad (7.2)$$

Плотность тока, согласно уравнению (4.47), связана с градиентом концентрации около поверхности. Так как плотность тока постоянна, то и градиент постоянен и для любого значения t

$$\partial c_j / \partial x = - |i| \bar{v}_j / nFD_j \quad \text{при } x = 0. \quad (7.3)$$

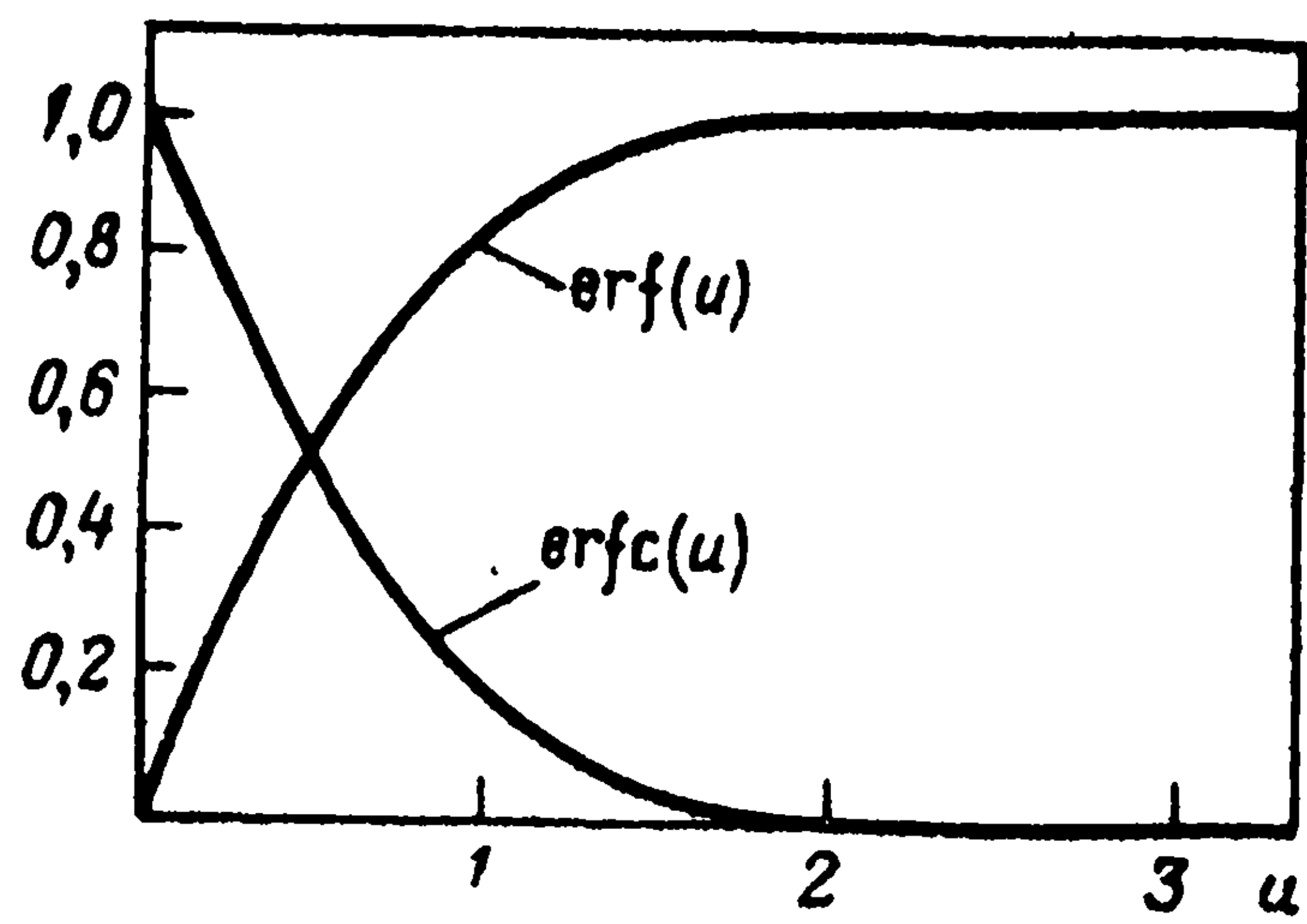
Решение дифференциального уравнения (7.1) с граничными условиями (7.2) и (7.3) имеет вид

$$c_j(x, t) = c_{v,j} + \frac{|i| \bar{v}_j}{nFD_j} \left[2 \sqrt{\frac{D_j t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_j t}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_j t}}\right) \right] \quad (7.4)$$

Рис. 7.2. Вид функций $\text{erf}(u)$ и $\text{erfc}(u)$

Здесь $\text{erfc}(u)$ — error function complement — математическая функция от аргумента u , равная $1 - \text{erf}(u)$, где $\text{erf}(u)$ — функция ошибок или интеграл Эйлера — Лапласа. Этот интеграл в свою очередь определяется выражением

$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-y^2) dy. \quad (7.5)$$



Переменная y в подынтегральном выражении является вспомогательной переменной; значение интеграла зависит только от пределов интегрирования, т. е. от значения u . Числовые значения функции ошибок меняются от нуля для $u=0$ до верхнего предельного значения, равного единице для $u \rightarrow \infty$ (практически это значение достигается уже при $u \approx 2$). Вид функций $\text{erf}(u)$ и $\text{erfc}(u)$ представлен на рис. 7.2.

Из уравнения (7.4) следует, что у поверхности электрода ($x=0$) концентрация изменяется во времени по зависимости

$$c_{S,j} = c_{V,j} + 2|i|(\bar{v}_j/nF) \sqrt{t/\pi D_j}. \quad (7.6)$$

Изменение концентрации вблизи поверхности электрода постепенно затрагивает более удаленные слои раствора; в них концентрация изменяется во времени с такой же скоростью, как около поверхности, но с некоторым отставанием во времени. Распределение концентраций для разных моментов времени показано на рис. 7.3. Толщина диффузионного слоя $\delta_{\text{нест}}$, определяемая по уравнению (4.48), постепенно возрастает во времени; как вытекает из уравнений (7.3) и (7.6)

$$\delta_{\text{нест}} = 2 \sqrt{D_j t / \pi}. \quad (7.7)$$

Данное уравнение справедливо только для малых времен, когда толщина $\delta_{\text{нест}}$ мала по сравнению со стационарной толщиной диффузионного слоя $\delta_{\text{ст}}$, устанавливающейся в данных условиях опыта, в частности, при перемешивании. Как только значение $\delta_{\text{нест}}$ становится равным значению $\delta_{\text{ст}}$, переходные процессы заканчиваются и достигается стационарное состоя-

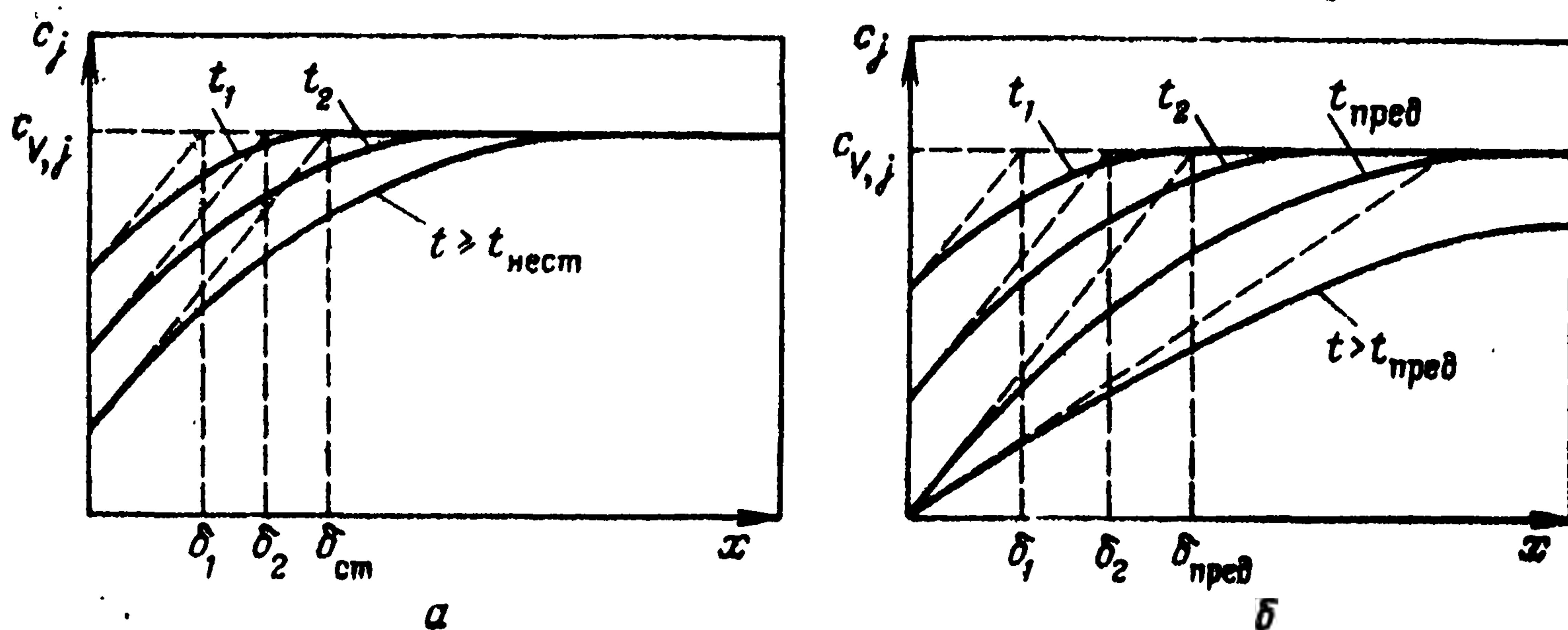


Рис. 7.3. Распределение концентрации реагента вблизи электрода в гальваностатических условиях через разные промежутки времени:

$a - t_{\text{нест}} < t_{\text{пред}}; б - t_{\text{нест}} > t_{\text{пред}}$

ние — распределение концентрации во времени дальше не изменится (рис. 7.3, а). Из уравнения (7.7) следует, что переходное время нестационарного процесса

$$t_{\text{нест}} = \pi \delta_{\text{ст}}^2 / 4D_j. \quad (7.8)$$

В тех случаях, когда значение $\delta_{\text{ст}}$ и отсюда $t_{\text{нест}}$ достаточно велики (в отсутствии заметной конвекции раствора электролита), наступает другое, характерное для гальваностатического режима, предельное состояние — концентрация реагирующего вещества вблизи поверхности падает до нуля (рис. 7.3, б). Из уравнения (7.6) следует для времени $t_{\text{пред}}$ достижения этого состояния

$$t_{\text{пред}} = (nF/v_j)^2 \pi D_j c_{V,j}^2 / 4i^2. \quad (7.9)$$

После падения поверхностной концентрации до нуля дальнейшее пропускание тока и связанное с ним увеличение значения $\delta_{\text{нест}}$ приводит к уменьшению градиента концентрации и уменьшению тока (рис. 7.3, б, кривая для $t > t_{\text{пред}}$). Таким образом, при $t > t_{\text{пред}}$ прохождение тока с прежней постоянной плотностью становится невозможным. Отсюда вытекает, что установление стационарного состояния возможно только при условии $t_{\text{нест}} < t_{\text{пред}}$.

Если после достижения нулевой поверхностной концентрации искусственно (с помощью внешних устройств) поддерживать постоянную плотность тока, то потенциал электрода сдвигается до такого значения, при котором начинается новая электрохимическая реакция с участием других компонентов раствора (например, в водных растворах реакции выделения водорода или кислорода).

Из уравнения (7.9) вытекает, что при заданной концентрации $c_{V,j}$ произведение $i^2 t_{\text{пред}}$ постоянно и не зависит от заданной плотности тока.

С использованием значения $t_{\text{пред}}$ можно представить выражения для поверхностных концентраций реагента и продукта вместо уравнения (7.6) в виде

$$c_{S,\text{пр}} = c_{V,\text{пр}} [1 - (t/t_{\text{пред}})^{1/2}], \quad (7.10)$$

$$c_{S,\text{пр}} = c_{V,\text{пр}} + c_{V,\text{пр}} (v_{\text{пр}} D^{1/2}_{\text{пр}} / v_{\text{рг}} D^{1/2}_{\text{пр}}) (t/t_{\text{пред}})^{1/2}. \quad (7.11)$$

7.2.2. Потенциостатический режим

Для данной задачи в качестве первого граничного условия остается в силе уравнение (7.2). Если при прохождении тока поддерживать постоянным потенциал электрода, то в согласии с уравнением Нернста (в отсутствие активационной поляризации) сохраняется постоянство поверхностных концентраций реагирующих веществ $c_{S,j}$. Поэтому второе граничное условие можно представить в виде

$$c_{S,j} = \text{const} \quad \text{при} \quad x = 0 \quad (7.12)$$

Решение дифференциального уравнения (7.1) с этими краевыми условиями при использовании обозначения $\Delta c_j \equiv c_{V,j} - c_{S,j}$ имеет вид

$$c_j(x, t) = c_{S,j} + (2\Delta c_j / \sqrt{\pi}) \operatorname{erf}(x/2D_j t). \quad (7.13)$$

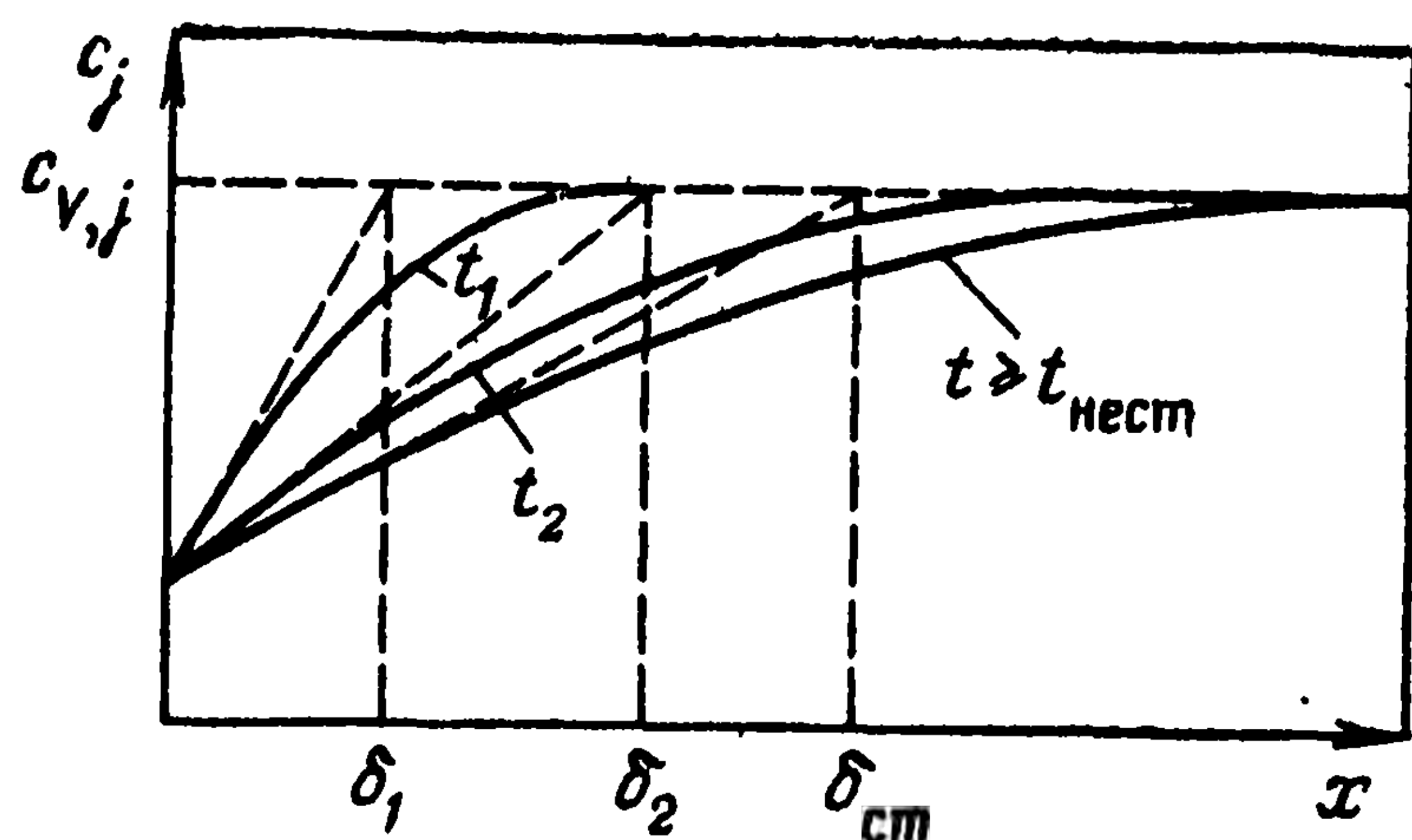
Дифференцируя это уравнение по x и полагая $x=0$, находим

$$(\partial c_j / \partial x)_{x=0} = \Delta c_j / \sqrt{\pi D_j t}, \quad (7.14)$$

а для плотности тока

$$|i| = -(n/v_j) F \sqrt{D_j / \pi t} \Delta c_j. \quad (7.15)$$

Рис. 7.4. Распределение концентраций реагента вблизи электрода в потенциостатических условиях через разные промежутки времени: $t_1 < t_2 < t_{\text{пред}}$



Отсюда видно, что плотность тока убывает обратно пропорционально корню квадратному от времени.

Из уравнения (7.14) получаем выражение для эффективной нестационарной толщины диффузионного слоя

$$\delta_{\text{нест}} \approx \sqrt{\pi D_j t}. \quad (7.16)$$

Распределение концентрации в разные моменты времени после включения тока показано на рис. 7.4. Характерная особенность полученного решения: переменные параметры x и t входят в него не независимо, а в виде отношения x/\sqrt{t} . Это как и уравнение (7.16), свидетельствует о том, что фронт диффузии продвигается пропорционально корню квадратному от времени. Такая закономерность обусловлена тем что по мере удаления фронта диффузии в глубь раствора, градиенты концентрации уменьшаются и диффузия все более замедляется.

Нестационарный процесс продолжается до тех пор, пока толщина $\delta_{\text{нест}}$ не становится равной толщине диффузионного слоя $\delta_{\text{ст}}$, соответствующей данным условиям опыта. Отсюда получаем для времени этого переходного процесса

$$t_{\text{нест}} = \delta_{\text{ст}}^2 / \pi D_j. \quad (7.17)$$

7.2.3. Наложение переменного тока

В электрохимических измерениях часто используют метод наложения на электрод переменного тока небольшой амплитуды. Для синусоидального переменного тока $i = i_m \sin \omega t$ (i_m — амплитуда; ω — круговая частота) градиент концентрации у поверхности меняется по закону

$$(\partial c_j / \partial t)_{x=0} = -(\tilde{v}_j / nF) (i_m / D_j) \sin \omega t \quad \text{при } x = 0 \quad (7.18)$$

(в ходе анодного полупериода, т. е. когда $0 < \omega t < \pi$, окисленный компонент является продуктом реакции и для него $\partial c_j / \partial x < 0$).

Решение дифференциального уравнения (7.1) с краевыми условиями (7.2) и (7.18) имеет вид

$$c_j(x, t) = c_{V,j} + (\tilde{v}_j / nF) (i_m / \sqrt{\omega D_j}) \times \\ \times \exp(-x / \sqrt{2 D_j / \omega}) \sin [\omega t - x / \sqrt{2 D_j / \omega} - \pi/4]. \quad (7.19)$$

Из этого уравнения следует, что при прохождении переменного тока в растворе возникают периодические колебания кон-

центрации той же частоты, которые распространяются в глубь раствора с амплитудой, убывающей пропорционально $\exp(-x/\sqrt{2D_j/\omega})$, т. е. тем быстрее, чем выше частота переменного тока.

Для поверхностной концентрации (при $x=0$) находим

$$c_{S,j} = c_{V,j} + (\tilde{v}_j/nF) (i_m/\sqrt{\omega D_j}) \sin(\omega t - \pi/4). \quad (7.20)$$

Как вытекает из этого уравнения, эффективная толщина диффузионного слоя может быть представлена в виде

$$\delta \approx \sqrt{D_j/\omega}. \quad (7.21)$$

В каждом из полупериодов диффузия нестационарна, но действие одного полупериода (например, увеличение концентрации) компенсируется действием второго полупериода (уменьшение концентрации). Поэтому средняя толщина диффузионного слоя во времени не меняется и состояние системы в целом квазистационарно.

7.3. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФфуЗИЯ К ЭЛЕКТРОДАМ ОГРАНИЧЕННОГО РАЗМЕРА

В гл. 4 и в предыдущем разделе были рассмотрены случаи одномерной диффузии к плоской поверхности электрода, при которой частицы по всему сечению диффузии двигаются параллельно друг другу. Практически это означает, что рассматривался достаточно большой электрод, так что можно было пренебрегать краевыми эффектами — «боковой» диффузией к периферийным участкам электрода. Понятие «достаточно большой электрод» в данном случае означает, что линейные размеры электрода (ширина, высота, радиус кривизны) велики по сравнению с толщиной диффузионного слоя.

Если названное условие нарушено и вещество поступает к поверхности по сходящимся направлениям диффузии, общий диффузионный поток к поверхности, очевидно, увеличивается.

Рассмотрим конкретный пример сферического электрода радиуса a . Будем считать, что диффузия к сферической поверхности происходит равномерно со всех сторон (сферическая симметрия). В этих условиях удобно использовать сферическую систему координат с началом в центре сферы. Тогда вследствие симметрии распределение всех параметров не зависит от пространственных углов и может быть описано одной единственной координатой r — расстоянием от центра сферы.

При использовании такой системы координат второе уравнение диффузии Фика принимает вид

$$\partial c_j / \partial t = D_j [(2/r) \partial c_j / \partial r + \partial^2 c_j / \partial r^2] \quad (7.22)$$

[это уравнение может быть выведено таким же путем, как и уравнение (7.1)].

Рассмотрим случай нестационарной диффузии при постоянном потенциале (поверхностной концентрации). Первое граничное условие (7.2) сохраняет свой вид. Второе граничное условие может быть записано (для любого значения времени t) в виде:

$$c_{S,j} = \text{const} \quad \text{при} \quad r = a. \quad (7.23)$$

Решение дифференциального уравнения (7.1) с этими краевыми условиями имеет вид (для $r \geq a$)

$$c_j(r, t) = \Delta c_j (2a/r \sqrt{\pi}) \operatorname{erf} [(r-a)/2 \sqrt{D_j t}] + \Delta c_j [1 - (a/r)]. \quad (7.24)$$

Дифференцируя это выражение по r и полагая $r=a$, находим для градиента концентрации около поверхности

$$(\partial c_j / \partial r)_{r=a} = \Delta c_j [1/\sqrt{\pi D_j t} + 1/a] \quad (7.25)$$

и для плотности тока

$$|i| = -(n/\bar{v}_j) F D_j \Delta c_j [1/\sqrt{\pi D_j t} + 1/a]. \quad (7.26)$$

Как видно, выражение для тока состоит из двух слагаемых. Первое зависит от времени и полностью совпадает с уравнением (7.15) для нестационарной диффузии к плоскому электроду. Второе слагаемое не зависит от времени. В начальные моменты при малых значениях t превалирует первый член, и диффузия протекает по тем же закономерностям, что и к плоскому электроду. В этот период толщина диффузионного слоя еще мала по сравнению с радиусом a . При увеличении времени t первое слагаемое уменьшается и растет относительная доля тока, обусловленная вторым слагаемым. При очень больших значениях t ток стремится не к нулю, как в случае линейной диффузии в отсутствие перемешивания (когда $\delta_{ст}$ велико), а к определенному постоянному значению. Характерное время достижения стационарного состояния (время, когда слагаемые тока становятся равными) может быть представлено в виде

$$t_{\text{нест}} \approx a^2 / \pi D_j. \quad (7.27)$$

В этот момент времени значение $\delta_{\text{нест}}$ приблизительно равно $a/2$.

Достижение стационарного состояния диффузии даже в отсутствие конвекции (например, при использовании загущенного раствора) — характерная черта процессов на электродах малых размеров, для которых возможна диффузия по сходящимся направлениям. Такие электроды, размер которых сравним с типичными значениями δ , получили название микроэлектродов.

Глава 8

ЭЛЕКТРОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ НА ПРАКТИКЕ

Рассмотрим некоторые виды электродов, используемых в лабораторной практике и в промышленности.

По условиям применения различают токовые и индикаторные электроды. Токовые электроды предназначены для полезного использования электродной реакции при прохождении тока, а именно, для производства определенных продуктов (в электролизерах) или для выработки электрической энергии (в химических источниках тока). К токовым электродам в электролизерах относятся рабочие электроды (р.э.), на которых образуются целевые продукты реакции, и вспомогательные электроды (вс.э.), которые предназначены только для пропуска тока через рабочий электрод.

Индикаторные электроды используют либо для аналитических целей (для определения концентрации разных веществ по значению бестокового потенциала или по характерным особенностям поляризационных кривых), либо для обнаружения и количественной характеристики различных явлений и процессов — электрохимические датчики или преобразователи информации. Разновидность индикаторных электронов — электроды

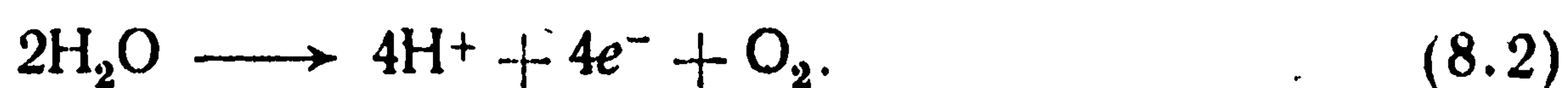
сравнения, имеющие стабильное и воспроизводимое значение потенциала, что позволяет их использовать для измерения потенциала других электродов.

Часто при практическом использовании на поверхности электродов возможно одновременное протекание нескольких электродных реакций. В этом случае различают главную (для заданной цели) реакцию и побочные реакции. При электролитическом получении различных веществ или при генерировании электрической энергии за счет энергии Гиббса токообразующей реакции обычно стремятся подавить все побочные реакции с тем, чтобы основная (целевая) реакция протекала с наибольшей эффективностью — с выходом по току, приближающемуся к 100%.

8.1. НЕРАСХОДУЕМЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Нерасходуемый электрод химически не участвует в электродной редокс-реакции, поэтому равновесный потенциал для таких реакций не зависит от природы электрода. Вместе с тем правильный выбор нерасходуемого электрода очень важен для эффективной реализации реакции. Материал электрода должен удовлетворять ряду требований. Он должен быть в заданных условиях химически и электрохимически устойчивым и не подвергаться коррозии. Он должен быть каталитически активным и обеспечивать протекание целевой электродной реакции с достаточной скоростью. Каталитическая активность должна быть селективной и все возможные побочные реакции должны быть максимально заторможены. Выбор оптимального электродного материала зависит от природы реакции и от условий ее проведения.

Реагентами для редокс-реакций служат специально добавляемые в объем электролита или в его приэлектродную зону вещества (как ионные, так и незаряженные). В отсутствие таких веществ электрод в определенной области потенциалов должен быть идеально поляризуем (см. разд. 2.5) и не должен растворяться. Только при достаточно отрицательных или положительных потенциалах на нем протекают реакции электролитического разложения растворителя, например, в водных растворах соответственно реакции катодного выделения водорода или анодного выделения кислорода:



Реакция (8.1) возможна при потенциалах отрицательнее потенциала равновесного водородного электрода, реакция (8.2) — при потенциалах положительнее равновесного потенциала кислородного электрода, равного 1,23 В по отношению к потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе (при данном рН). Таким образом, область термодинамической устойчивости воды ограничена диапазоном 1,23 В. Практически процессы выделения водорода и кислорода на разных материа-

лах протекают с разными скоростями и с разной поляризацией. На отдельных материалах поляризация довольно значительна, так что область кинетической устойчивости воды значительно шире.

Электрохимические редокс-реакции можно реализовать в чистом виде только в области потенциалов, в которой вода на данном электроде устойчива. Вне пределов этой области выход по току таких реакций снижается из-за одновременного выделения водорода или кислорода.

Аналогичные явления имеют место и в растворах на основе других растворителей, которые вне определенной области потенциалов электрохимически восстанавливаются или окисляются.

Довольно универсальными материалами, которые могут быть использованы в качестве нерасходуемых электродов для проведения катодных и анодных реакций, являются платина и другие металлы платиновой группы. Эти металлы устойчивы в широкой области потенциалов как в кислых, так и в щелочных водных растворах, а также в присутствии окислителей и других агрессивных реагентов. Каталитическая активность этих металлов по отношению ко многим электрохимическим реакциям высокая. Недостаток их — сравнительно низкая поляризация при выделении водорода, т. е. малая область кинетической устойчивости растворителя. Эти металлы активны также в отношении других нежелательных реакций, т. е. в ряде случаев недостаточно селективны.

Платину широко используют в лабораторной практике для изготовления токовых и индикаторных электродов. Раньше платиновые электроды применяли в промышленности в качестве анодов для синтеза ряда неорганических и органических веществ. Из-за высокой стоимости платины такие электроды сейчас стараются заменить электродами из других материалов, однако во многих случаях платина не находит эквивалентной замены.

Более дешевы и доступны углеродные и углеграфитовые материалы, которые можно использовать как в кислых, так и в щелочных растворах. Их каталитическая активность, как правило, уступает активности платиновых металлов. В области довольно положительных потенциалов, приближающихся к потенциалу анодного выделения кислорода, химическая устойчивость этих материалов падает, и начинаются процессы электрохимического окисления и разрушения их поверхности. В других областях потенциала химическая устойчивость этих материалов удовлетворительна. Графитовые электроды широко применяли в качестве анодов при электролитическом получении хлора и лишь в последнее время их заменяют более стойкими металлооксидными электродами.

Выбор материалов для анодных реакций, протекающих при более положительных потенциалах, затруднителен из-за того,

что поверхность большинства металлов в этой области потенциалов легко окисляется. В ряде случаев с успехом применяют нерасходуемые электроды, изготовленные из электропроводящих оксидов, например, из оксидов свинца (IV), никеля (III, IV) и др. В последнее время получили распространение аноды из оксидов титана или других металлов, промотированные небольшими количествами оксидов рутения или платиновых металлов.

В качестве электродного материала для катодных реакций можно использовать ртуть, олово, свинец или аналогичные металлы. На них поляризация при катодном выделении водорода велика. Поэтому реакции восстановления других веществ можно проводить (без заметного выделения водорода) при потенциалах, существенно более отрицательных, чем потенциал равновесного водородного электрода в том же растворе. В качестве катодного материала в щелочных растворах часто применяют никель, который каталитически довольно активен, но на котором поляризация реакции выделения водорода низкая.

8.2. РЕАГИРУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Наиболее часто встречающийся пример реагирующего электрода — металлический электрод, контактирующий с электролитом, в котором содержатся ионы данного металла (электрод первого рода). Реакций, протекающие на таких электродах,



просты по химизму, но сложны по механизму. В частности, при анодном токе кристаллическая решетка металла разрушается, а при катодном токе — вновь образуется.

Металлические электроды первого рода широко применяют в электрометаллургии для катодного получения различных металлов — цинка, натрия и др. или для электрохимического рафинирования (очистки) металлов путем их предварительного анодного растворения и последующего катодного выделения. Катодное выделение металлов лежит в основе всей гальванотехники. Анодное растворение металлов применяют для электрохимической обработки поверхности металлов. Для многих из этих процессов (особенно для электрометаллургических) в качестве электролитов применяют не водные растворы, а расплавы солей.

В водных растворах простые ионы большинства металлов (кроме щелочных) устойчивы только в кислых растворах. В нейтральных или щелочных растворах происходит гидролиз этих ионов: либо частичный с образованием оксоионов, либо полный с образованием гидроксидов.



В том случае, когда продукты гидролиза трудно растворимы, электрод превращается в электрод второго рода. При достаточно высоком значении pH

электродные реакции имеют вид



В отличие от кислых растворов, в которых равновесный электродный потенциал металла не зависит от pH (ионы H^+ и OH^- не участвуют в электродной реакции), в щелочных растворах равновесный потенциал зависит от pH. Наиболее наглядно эту зависимость можно изобразить в виде диаграмм Пурбэ (см. разд. 3.7.3).

На реагирующих электродах второго рода происходят еще более сложные процессы, чем на электродах первого рода: в ходе реакции полностью изменяется кристаллическая структура твердых реагентов — решетка одного из компонентов распадается, а решетка другого компонента формируется.

Электроды второго рода широко используют в химических источниках тока, а также в качестве электродов сравнения.

К реагирующим относятся и электроды, в которых участниками реакции как в восстановленном, так и в окисленном состоянии являются оксиды или другие твердые химические соединения. Примером может служить электрод из диоксида свинца, используемый в качестве положительного электрода в свинцовых аккумуляторах; электродная реакция на нем имеет вид



В отдельных случаях реагирующий электрод (металлический или неметаллический) ведет себя как нерасходуемый. Так, при катодной поляризации металлического электрода, который контактирует с раствором, не содержащим ионов данного металла, единственной реакцией будет выделение водорода на неизменяющейся во времени поверхности металла. При анодной поляризации оксидного электрода (в высшей степени окисления) наблюдается реакция выделения кислорода. В других областях потенциалов эти же электроды становятся реагирующими.

8.3. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Различают стандартные и практические электроды сравнения (э.с.). Стандартный электрод сравнения — электродная система определенного состава в заданных условиях, потенциал которой условно (в данной шкале) принимают равным нулю, т.е. принимают за точку отсчета при нахождении потенциалов других электродов. Практические электроды сравнения являются электродными системами с достаточно устойчивым и воспроизводимым значением потенциала и используются в лабораторной практике для измерения потенциала других электродов. Потенциал практического электрода сравнения может отличаться от условного нулевого потенциала стандартного электрода, тогда потенциал измеряемого электрода в данной шкале находят путем пересчета.

Общепринятый стандартный электрод сравнения — стандартный водородный электрод (ст.в.э.). На нем устанавлива-

ется равновесие реакции (1.33) выделения-ионизации водорода и он находится в стандартном состоянии для этой реакции, т. е. контактирует с газовой атмосферой, содержащей водород при парциальном давлении 1 атм, и с бинарным раствором электролита, содержащим водородные ионы и имеющим среднюю ионную активность a_{\pm} , равную 1 моль/кг. Потенциал E такого электрода по уравнению (3.61, а) совпадает со значением стандартного потенциала E° , которое в водородной шкале принимают равным нулю.

Важно отметить, что данное определение относят к любой температуре. Таким образом, условно принимают, что для стандартного водородного электрода равен нулю не только его потенциал, но и температурный коэффициент потенциала (см. разд. 3.7.5).

Раньше в качестве точки отсчета принимали потенциал водородного электрода, контактирующего с раствором «однонормальной кислоты», т. е. с концентрацией водородных ионов, равной 1 моль/л; такой электрод называли нормальным водородным электродом. Сейчас это название часто (но необоснованно) применяют и для обозначения стандартного водородного электрода.

В качестве практических электродов сравнения используют водородные электроды или разные варианты электродов второго рода.

Внешний вид одного из вариантов ячейки (полуэлемента) с водородным э.с. показан на рис. 8.1. Электродом служит платиновая фольга с электролитически нанесенным слоем мелкодисперсного (губчатого) платинового осадка. Электрод частично погружен в раствор электролита, частично контактирует с газовой фазой. Перед измерением через ячейку и раствор в

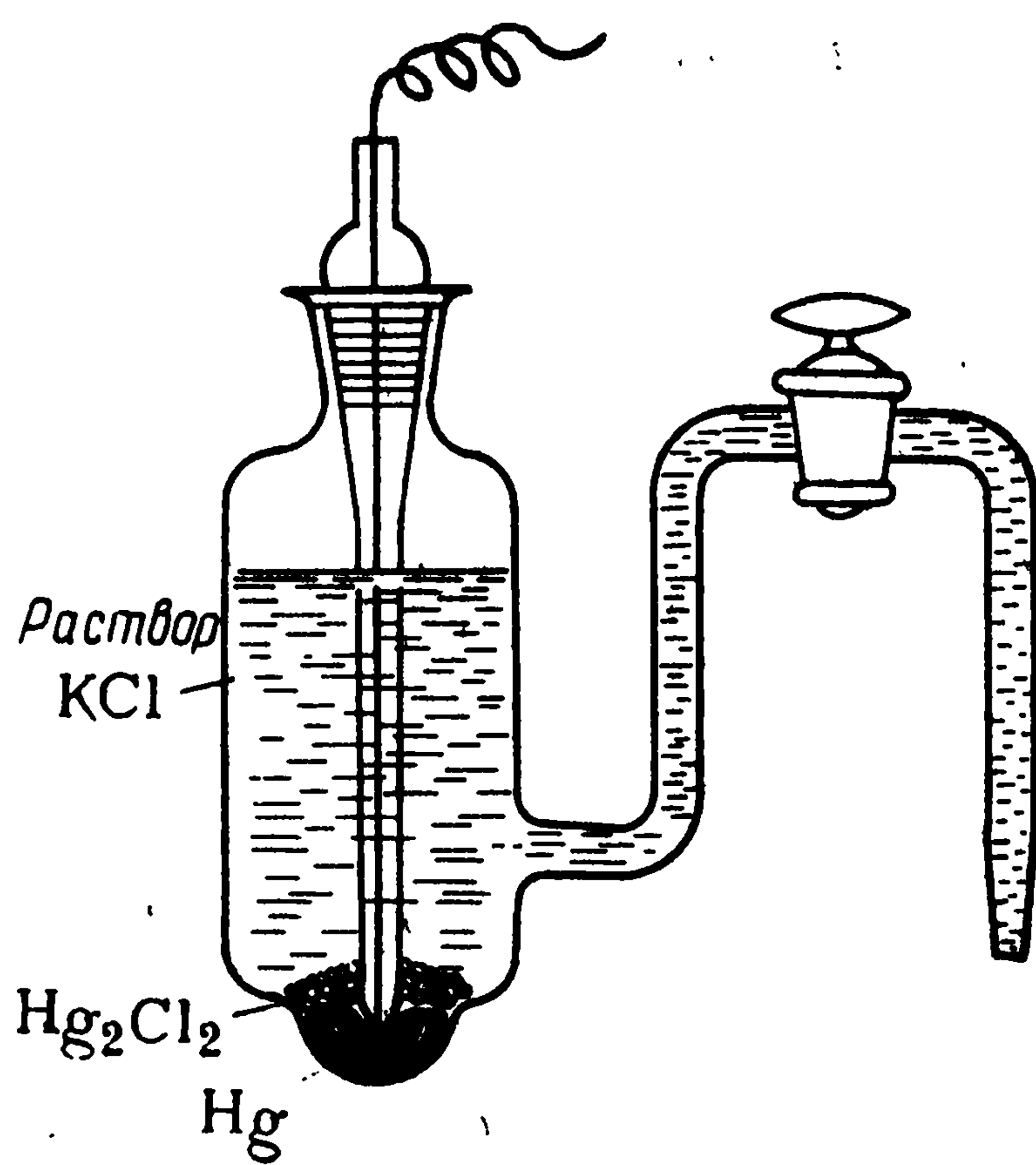
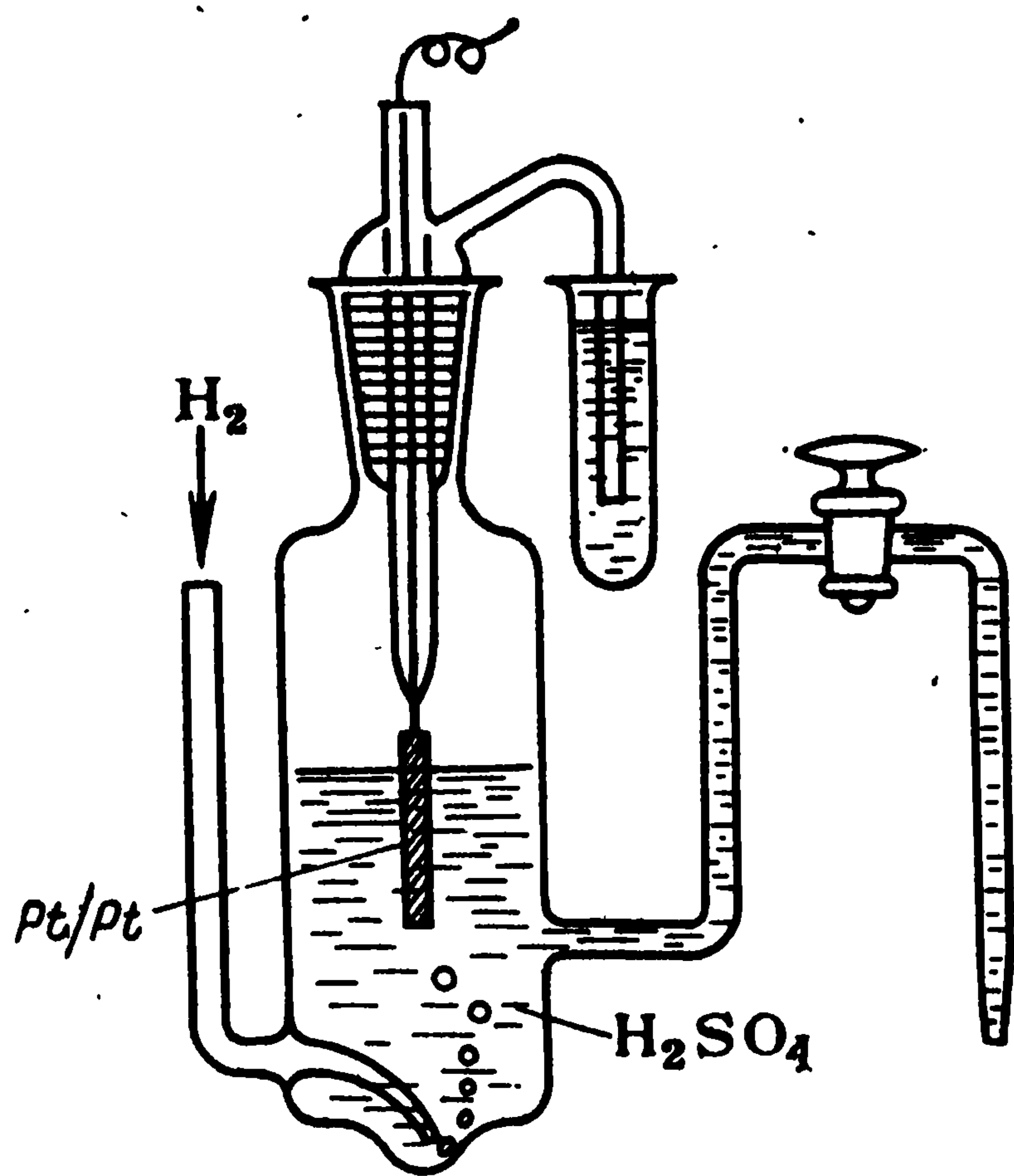


Рис. 8.1. Ячейки с водородным электродом сравнения

Рис. 8.2. Ячейка с каломельным электродом сравнения

течение 20—30 мин продувают водород для удаления воздуха, в том числе — растворенного в растворе. Как раствор, так и газ должны быть тщательно очищены от посторонних примесей. Устанавливаемое в этих условиях значение потенциала очень воспроизводимо (в пределах $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ В) и стабильно во времени. Малейшие примеси соединений ртути или мышьяка, а также сероводорода и ряда других соединений резко ухудшают стабильность (отравляют электрод).

Потенциал водородного э. с. зависит от парциального давления водорода и от активности водородных ионов [уравнение (3.61, а)]. В газовой фазе, кроме водорода, всегда содержится водяной пар, равновесное давление которого, p_{H_2O} , зависит от температуры. Поэтому парциальное давление водорода p_{H_2} равно $p_0 - p_{H_2O}$, где p_0 — общее давление газовой смеси (обычно равное давлению окружающей среды). Таким образом, потенциал водородного э. с.

$$E = (RT/2F) \ln [a_{\pm}^2 / (p_0 - p_{H_2O})] \quad (8.7)$$

(согласно определению, в шкале ст. в. э. $E^\circ = 0$; все давления выражены в атмосферах — см. примечание к разд. 3.6.2).

В качестве электролита чаще всего применяют растворы 0,1—1 М серной кислоты. Раствор 3,4 м H_2SO_4 , в котором $a_{\pm} \approx 1$, т. е. в котором водородный электрод является стандартным, не имеет преимуществ по сравнению с растворами других концентраций. В случае необходимости для уменьшения диффузионного потенциала можно использовать растворы серной кислоты от 10^{-2} до 15 М или даже щелочные растворы, например, растворы 10^{-2} — 5 М КОН. Поскольку в щелочных растворах ионная активность обусловлена ионами OH^- , а не H^+ , удобнее использовать значение стандартного электродного потенциала $E^\circ_B (H_2O, OH^-)$ [ср. уравнение (3.61, б)], которое при 25 °С равно $-0,822$ В и в отличие от значения $E_A (H^+, H_2)$ зависит от температуры. В нейтральных небуферных растворах водородный э. с. не используют, так как концентрация (и активность) водородных ионов легко изменяется, что резко снижает стабильность потенциала.

Потенциал электрода второго рода определяется активностью (концентрацией) анионов, вернее, значением среднеионной активности основного электролита

$$E = E^\circ - \tau_- (RT/z_k F) \ln a_{\pm} \quad (8.8)$$

[ср. уравнение (3.50)]. Из электродов такого типа наиболее распространены каломельные э. с. В них электрод из ртути контактирует с раствором КСl определенной концентрации, насыщенным труднорастворимой солью ртути — каломелью Hg_2Cl_2 . Значение E° такого электрода равно 0,2676 В (все числовые значения относятся к 25 °С; потенциалы приведены в шкале ст. в. э.). Практически пользуются тремя видами ка-

ломельных э.с., отличающимися концентрациями KCl и соответственно значениями ионной активности и потенциала:

децимолярный (д. м. к. э.), $c_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $E = 0,3337 \text{ В}$,
молярный [нормальный] (м. к. э.), $c_{\text{KCl}} = 1,0 \text{ M}$, $E = 0,2801 \text{ В}$,
насыщенный (нас. к. э.), $c_{\text{KCl}} \approx 4,1 \text{ M}$, $E = 0,2412 \text{ В}$.

Из-за изменения растворимости при изменении температуры насыщенный каломельный э.с. имеет большой температурный коэффициент ($0,65 \text{ мВ/К}$). Основные преимущества этого электрода — легкость изготовления (в раствор вводится избыток KCl) и малое значение диффузионного потенциала на границе с другими растворами (см. разд. 5.2). Значения потенциалов каломельных э.с. воспроизводятся с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ В}$. Эти электроды очень удобны для измерений в нейтральных (в частности хлоридных) растворах.

Ячейка с каломельным э.с. показана на рис. 8.2. На дно ячейки помещают предварительно очищенную перегонкой ртуть, перемешанную с твердой каломелью. Для контакта в ртуть полностью погружают кусок платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку. Ячейку, а также соединительную трубку заполняют раствором KCl заданной концентрации.

Аналогичным образом устроены другие э.с. на основе труднорастворимых ртутных соединений: а) сульфатно-ртутный э.с. с растворами H_2SO_4 или K_2SO_4 , насыщенными Hg_2SO_4 , $E^\circ = 0,6151 \text{ В}$; б) оксидно-ртутный э.с. для измерения электродных потенциалов в щелочных растворах с раствором KOH, насыщенным HgO , $E_A^\circ = 0,098 \text{ В}$ и $E_B^\circ = 0,920 \text{ В}$.

Хлоридсеребряный э.с. представляет собой небольшую серебряную проволочку или пластинку, покрытую тонким слоем хлорида серебра (слой осаждается путем анодной поляризации серебра в хлоридсодержащем растворе). Электрод погружен в раствор HCl или KCl определенной концентрации; $E^\circ = 0,2224 \text{ В}$.

В щелочных растворах иногда используют оксидно-кадмиевый э.с., устроенный аналогично хлоридсеребряного (образование тонкого слоя оксида кадмия на поверхности металлического кадмия). Такой электрод довольно прост в изготовлении и обращении, но потенциал его не очень стабилен; $E_B^\circ = +0,013 \text{ В}$.

При выборе электрода сравнения для практических измерений необходимо руководствоваться двумя критериями — уменьшением значений диффузионного потенциала и отсутствием воздействия компонентов э.с. на изучаемую систему. Так, ртутьсодержащие э.с. (каломельные, оксидно-ртутные) нецелесообразно применять для измерений с платиновыми электродами, поскольку ионы ртути легко отравляют поверхность платины. Каломельные э.с. нецелесообразно использовать для систем, чувствительных к хлорид-ионам.

В электрохимических измерениях в качестве эталона напряжения используют так называемые нормальные элементы — гальванические ячейки с очень воспроизводимым и стабильным во времени значением н.р.ц. Наиболее известен нормальный элемент Э. Вестона, предложенный в 1892 г. и официально принятый для метрологических целей в 1908 г. Эти элементы

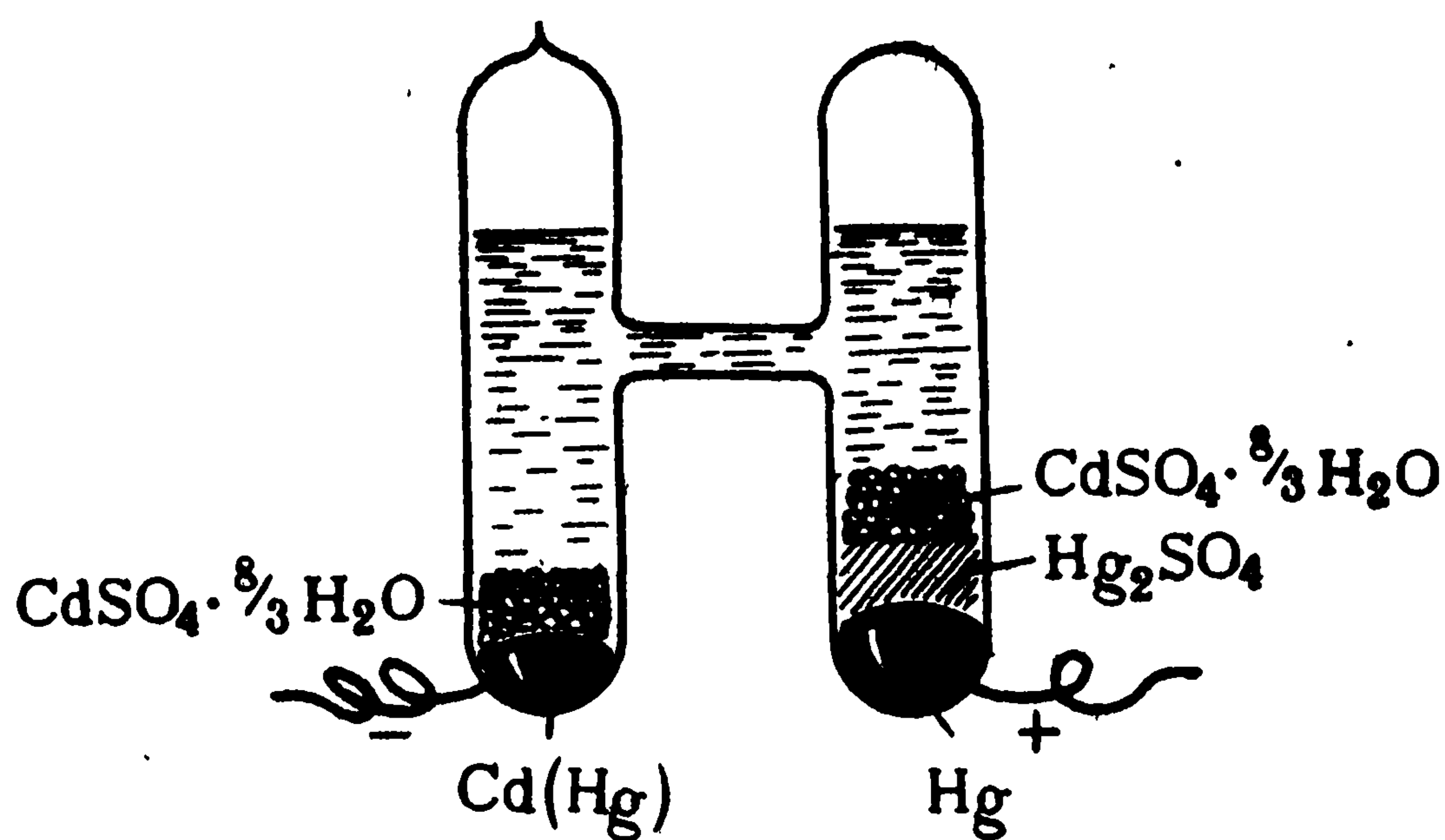


Рис. 8.3. Нормальный элемент Вестона

запаивают в *H*-образные стеклянные сосуды (рис. 8.3) Положительным электродом является ртуть, контактирующая с пастой из кристаллов Hg_2SO_4 , а также $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, отрицательным — 6—12%-ная амальгама кадмия, контактирующая с кристаллами $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$. Электролитом служит насыщенный раствор CdSO_4 . Значение н. р. ц. этих элементов при 20°C составляет $1,01864 \pm 0,00002 \text{ В}$.

Глава 9

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью экспериментальных исследований в электрохимии является изучение объемных свойств электролитов (электропроводности и др.); равновесных и неравновесных электродных потенциалов; структуры, свойств и состояния поверхности контакта разнородных фаз — электролита с электронным проводником, с другим электролитом или с диэлектриком; природы, кинетики и механизма электрохимических реакций.

При исследовании этих аспектов применяют как электрохимические, так и неэлектрохимические методы. Электрохимические методы также широко применяют для химического анализа, для определения термодинамических свойств разных веществ и для других целей.

Общие электрохимические методы можно подразделить на безтоковые и токовые. Безтоковые методы основаны на измерении н. р. ц. гальванических цепей, а токовые — на изучении явлений при прохождении через систему стационарного или нестационарного тока. К неэлектрохимическим методам относятся химические (определение природы и количества образовавшихся продуктов реакции), радиоизотопные, оптические и другие. Иногда эти методы сочетаются с электрохимическими, например при изучении оптических свойств поверхности электрода во время его поляризации.

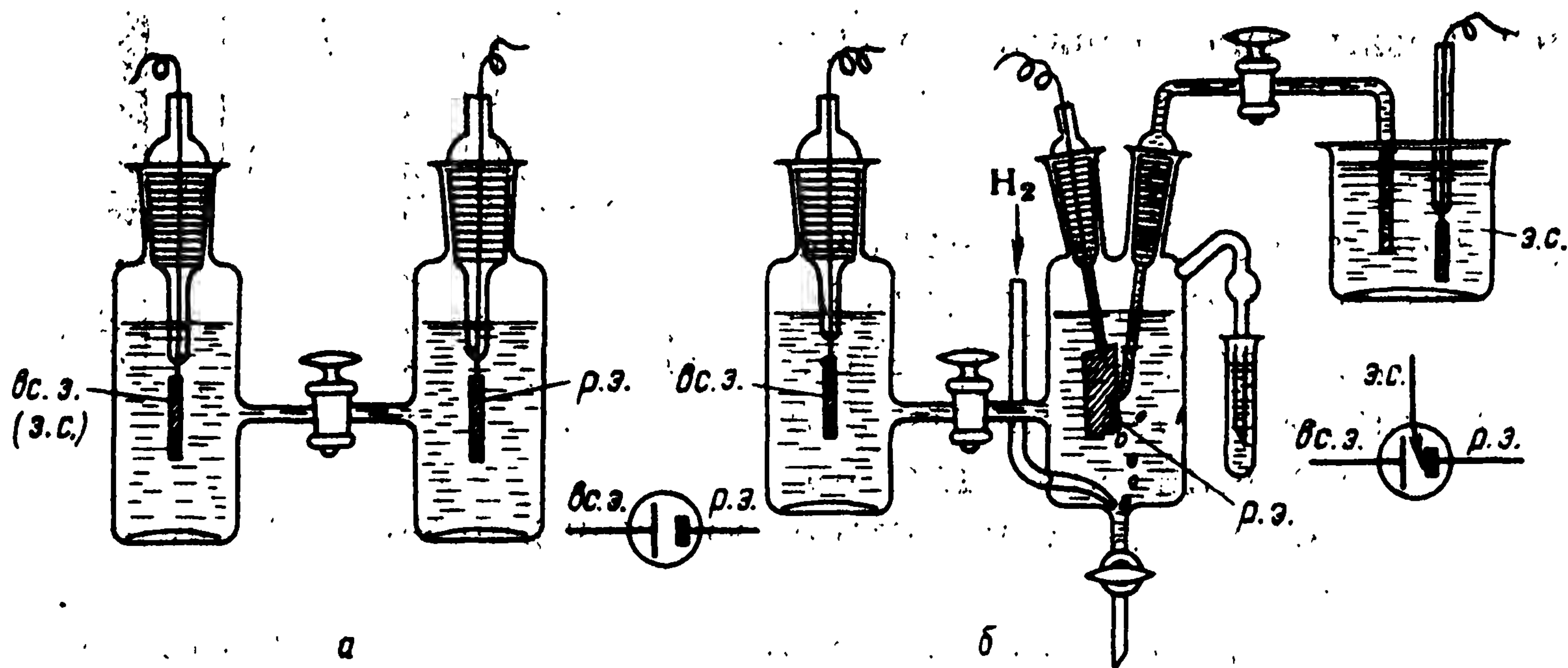


Рис. 9.1. Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для электрохимических исследований

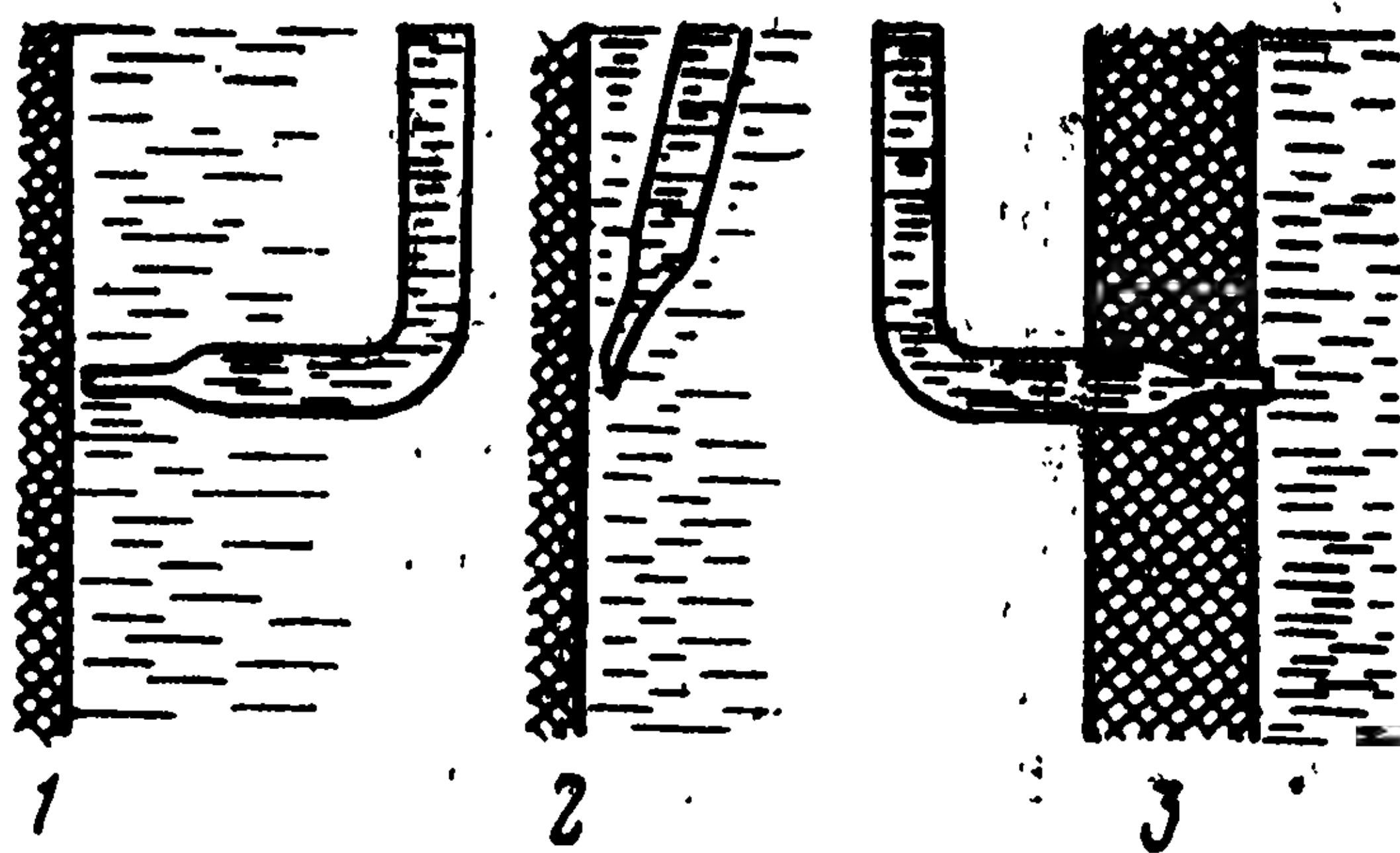
В настоящей главе рассмотрим методы измерения значений н.р.ц. и электродных потенциалов, а также изучения кинетики электродных реакций. Другие методы измерения будут описаны в гл. 10 и 12.

Объектом экспериментальных измерений является обычно не гальваническая цепь в целом, а один из электродов — рабочий электрод (р.э.). Однако для измерения его потенциала или для пропускания тока требуется полная цепь, включающая еще по крайней мере один электрод. В простейшем случае для электрохимических исследований применяют двухэлектродные ячейки (рис. 9.1, а)*. Второй электрод служит либо как электрод сравнения (э.с.), либо как вспомогательный электрод (вс.э.) для пропускания тока. В отдельных случаях эти две функции могут быть объединены: если площадь поверхности у вспомогательного электрода намного больше, чем у рабочего, то плотности тока на нем невелики, он практически не поляризуется и может быть использован как э.с.

Чаще для токовых измерений применяют трехэлектродные ячейки (рис. 9.1, б), содержащие как вс.э., так и э.с. Через цепь электрода сравнения ток не проходит, и этот электрод не поляризуется. Однако в измеряемое значение н.р.ц. входит омическое падение потенциала в электролите на участке от рабочего электрода до электрода сравнения. С целью уменьшения этих потерь подводят трубку с электролитом электрода сравнения непосредственно к поверхности рабочего электрода. Для уменьшения экранирования поверхности кончик трубки вытягивают в тонкий капилляр — капилляр Лuggина. Устройство и расположение этого капилляра имеет большое значение для точности измерения. Необходимо подвести кончик капилляра к электроду на минимально возможное расстояние, однако при этом капилляр не должен экранировать измеряемый участок поверхности электрода и нарушать равномерное рас-

* На рисунке указаны также способы изображения двух- и трехэлектродных ячеек в электрических схемах.

Рис. 9.2. Разные виды капилляров Лугина



пределение тока. Разные варианты устройства таких капилляров показаны на рис. 9.2. Степень экранирования поверхности для варианта 1 больше, чем для варианта 2. В варианте 3 практически совершенно нет экранирующего действия.

Во время опыта электрохимическую ячейку обычно помещают в термостат. При необходимости используют перемешивание жидкого электролита с помощью мешалки или же применяют вращающийся р.э.

Свойства электрохимической системы электрод/электролит в значительной степени зависят от наличия примесей — даже незначительные количества посторонних веществ (как органических, так и неорганических) легко адсорбируются в межфазном слое и существенно искажают его свойства. Поэтому к чистоте препаратов в электрохимических исследованиях предъявляют высокие требования. Должна быть максимально снижена возможность попадания примесей на поверхность электрода до и во время опыта. Измерения проводят в ячейках из стекла, фторопласта или других материалов, не выделяющих примесей в изучаемую систему. Недопустим контакт электрода или электролита с резиной (пробки, трубки) или подобными материалами. Подготовительные операции должны включать тщательную очистку применяемых реактивов (многократную перегонку растворителей, перекристаллизацию и прокаливание солей), очистку поверхности твердых электродов (обезжиривание, травление, снятие стружки) и промывку ячейки.

Во многих случаях недопустим контакт изучаемой системы с кислородом воздуха, поэтому измерения проводят в атмосфере водорода или инертного газа (аргона, гелия или др.). При этом надо следить за полнотой вытеснения воздуха (или других нежелательных газов) из системы. Для создания необходимой газовой атмосферы ячейки снабжают в нижней части трубкой для впуска газа, а в верхней — трубкой с гидравлическим затвором для выпуска газа (см. рис. 9.1, б).

9.1. ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ)

Одной из важных задач при измерении потенциала электрода является выбор подходящего электрода сравнения. Для снижения межэлектродных потенциалов используют электроды сравнения с электролитом той же природы и того же (или близкого) состава, как у рабочего электрода. Во время изме-

рений необходимо, чтобы оба электрода находились при одной температуре.

В обычных условиях при измерении н. р. ц. необходима точность до 10^{-3} — 10^{-4} В; при определении термодинамических параметров необходима точность до 10^{-5} В.

Устройство для измерения н. р. ц. не должно вызывать прохождение тока через гальваническую цепь. Присоединение к цепи обычного магнитоэлектрического вольтметра вызвало бы ток 10^{-4} — 10^{-3} А; при сопротивлении цепи 100 Ом результаты измерений из-за омического падения напряжения были бы искажены на несколько десятков милливольт, не считая искажения из-за поляризации. Поэтому для таких измерений в настоящее время применяют электронные вольтметры с цифровой индикацией и с очень малым потреблением тока (10^{-8} — 10^{-14} А). Раньше для этой цели использовали компенсационные потенциометры, основанные на принципе моста Уитстона.

9.2. СТАЦИОНАРНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

9.2.1. Методические особенности

Стационарные измерения поляризационных характеристик проводят после окончания всех переходных процессов, связанных с изменением тока или потенциала. При этом не учитывают сравнительно медленные изменения состояния системы, например, постепенное уменьшение концентраций реагента. Ток, измеряемый в стационарных условиях, является чисто фарадеевским током.

Стационарные измерения можно проводить в широком диапазоне плотностей тока, примерно от 10^{-4} до 10^4 А/м², если только изучаемая система допускает такие плотности тока. При более низких плотностях тока измерения затрудняются из-за увеличения длительности переходных процессов. Например, если емкость д. э. с. электрода равна 0,2 Ф/м², то при нефарадеевском токе 10^{-5} А/м² для сдвига потенциала на 30 мВ (подводимый заряд 6 мКл/м²) требуется около 10 мин. При большой длительности измерений резко усиливается искажающее влияние микропримесей посторонних веществ в системе. При высоких плотностях тока сказываются омические факторы (в зазоре между кончиком капилляра Лuggина и электродом), а также местное повышение температуры.

Если проводить стационарные измерения при плотностях тока, при которых изменяются поверхностные концентрации, то время измерения должно быть больше времени установления стационарного градиента концентраций. Для ускорения этих процессов используют либо микроэлектроды, либо ячейки с сильной конвекцией электролита.

Стационарные измерения проводят «по точкам» или плавно. В первом случае скачкообразно изменяют значение возмущения (тока или потенциала) и через некоторое время после окончания переходных процессов измеряют отклик. Во втором случае возмущение изменяют непрерывно, но с до-

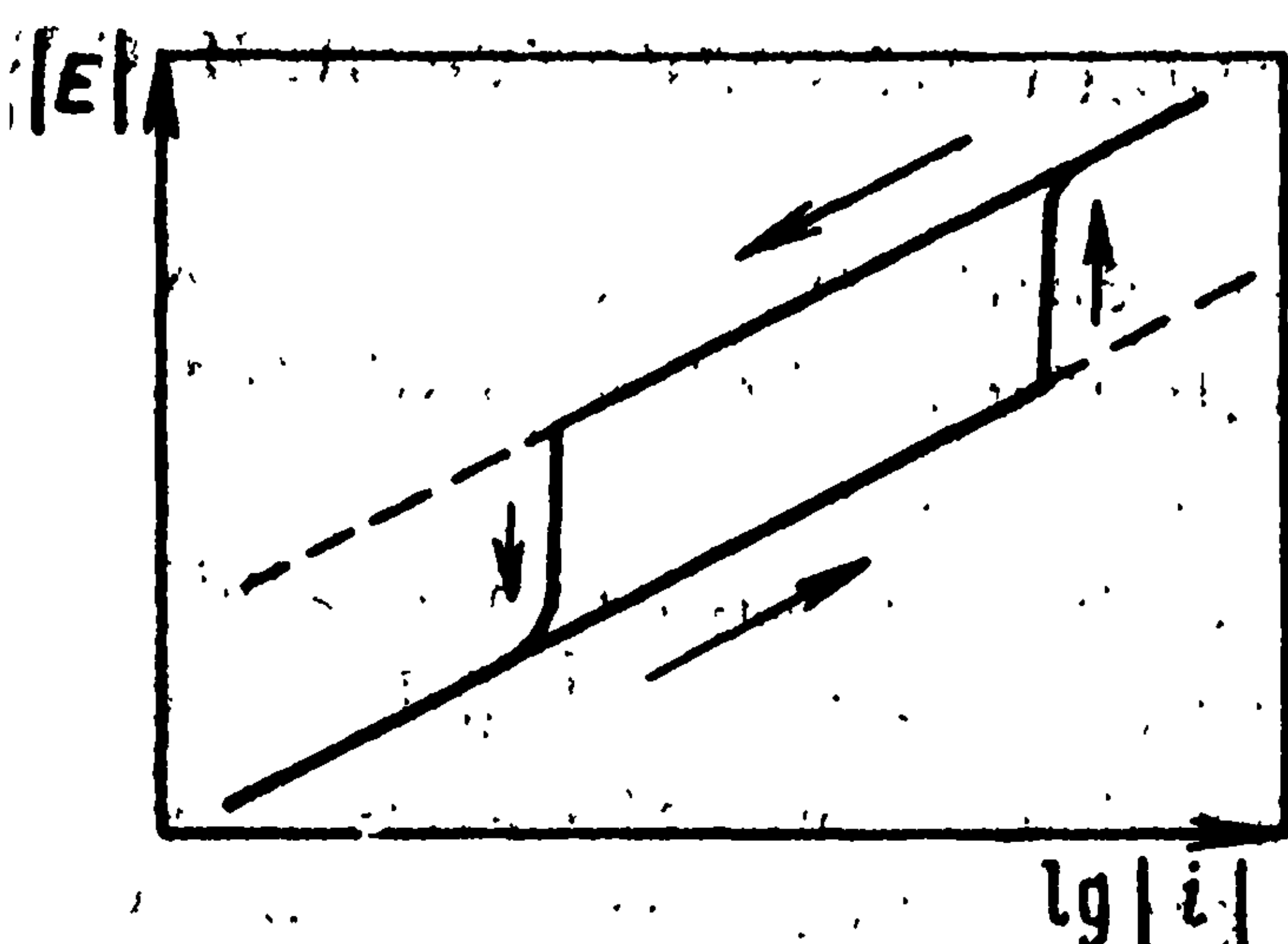


Рис. 9.3. Схема вида поляризационных кривых при анодном (1) и катодном (2) ходе изменения потенциала

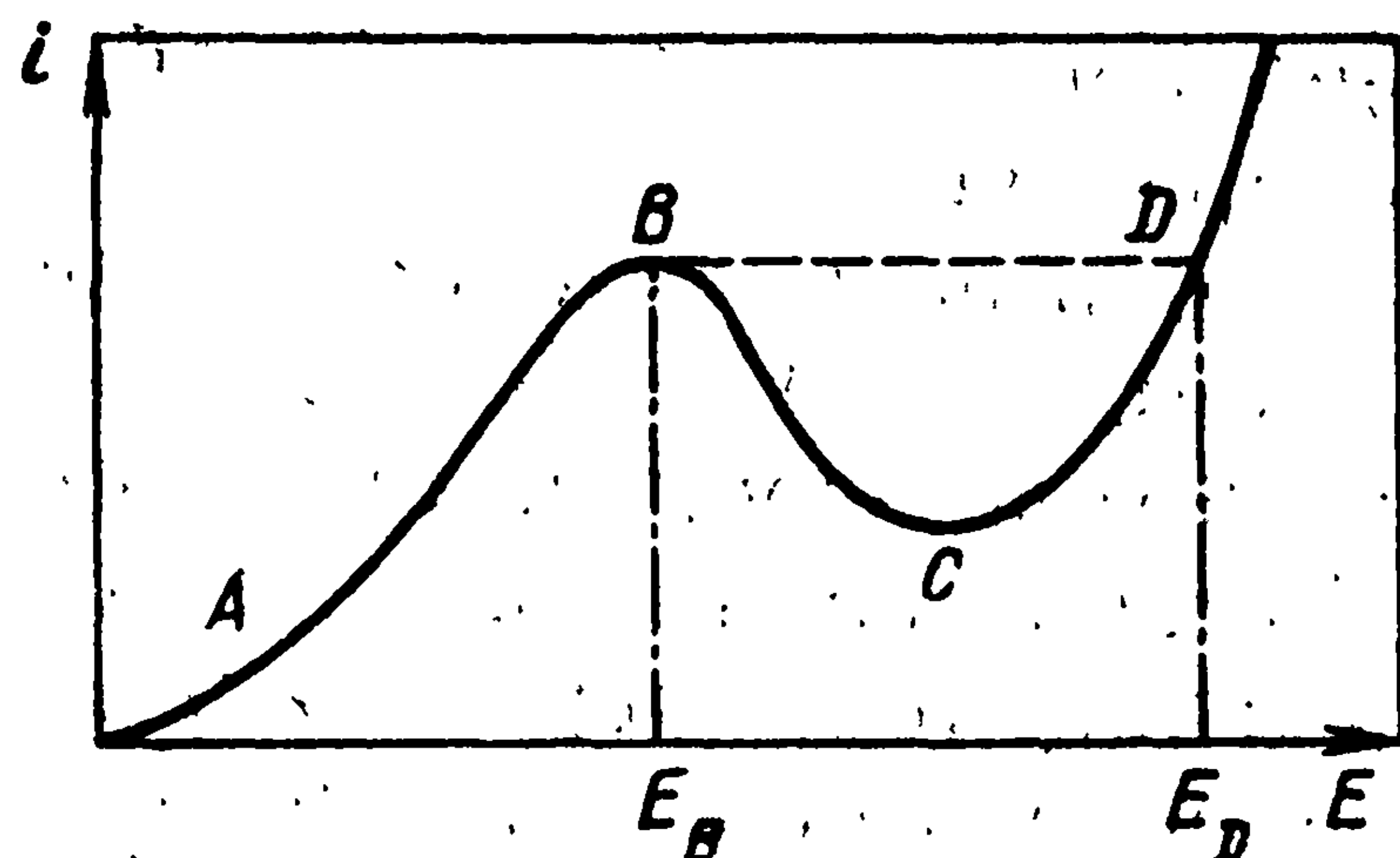


Рис. 9.4. Поляризационная i, E -кривая с «падающим» участком

статочной малой скоростью, чтобы не нарушать стационарного состояния системы.

При стационарных измерениях в принципе безразлично, в каком направлении снимать поляризационные кривые — изменяя потенциал в сторону более положительных (анодный ход) или более отрицательных значений (катодный ход). Вместе с тем иногда наблюдается зависимость формы кривых от направления измерения: кривые, снятые при анодном и при катодном ходе, не совпадают (рис. 9.3). Это связано с изменением свойств поверхности электрода в ходе измерения (например, ее окислением в области анодных потенциалов), что влечет за собой изменение кинетических параметров.

9.2.2. Гальваностатические и потенциостатические схемы

Для стационарных измерений могут быть использованы как гальваностатические, так и потенциостатические условия: результаты измерений не зависят от того, что задается первично — ток или потенциал. Однако в некоторых случаях, когда поляризационная i, E -кривая немонотонна и имеет «падающий» участок (участок BC на рис. 9.4), потенциостатический метод имеет существенные преимущества — с его помощью потенциал можно задать в любой точке кривой и измерить соответствующее значение тока. Если же использовать гальваностатический метод, то после достижения точки B дальнейшее увеличение тока вызывает перескок к точке D , т. е. потенциал изменяется скачкообразно от E_B до E_D , и весь промежуточный участок кривой не может быть измерен.

В простейшем случае гальваностатический режим реализуется с помощью включенного последовательно с ячейкой внешнего источника тока со значительно более высоким напряжением $\epsilon_{вн}$, чем н.р.ц. ячейки $\epsilon_{я}$. Ток I в цепи регулируют с помощью высокоомного реостата R ; его значение равно $(\epsilon_{вн} - \epsilon_{я})/R$. Небольшие колебания напряжения ячейки $\epsilon_{я}$ в переходном режиме мало сказываются на фоне высокого значения $\epsilon_{вн}$, так что в течение переходного периода ток изменяется мало. На практике применяют различные специальные электронные устройства — гальваностаты, которые поддерживают постоянство тока с большой точностью при любых колебаниях напряжения ячейки.

Если использовать внешний источник тока низкого напряжения, обладающий достаточной мощностью (почти не изменяющий напряжение при изменении тока), то в отсутствие сопротивления R напряжение на зажимах ячейки будет таким же, как на зажимах источника тока, т. е. будет практически постоянным, независимо от значения проходящего тока. Это случай пропускания тока при постоянном напряжении ячейки.

Для реализации потенциостатического режима применяют электронные потенциостаты. Потенциал рабочего электрода постоянно контролируется с помощью электрода сравнения. Если потенциал отклоняется от заданного значения, потенциостат автоматически изменяет значение проходящего через ячейку тока, восстанавливая исходный потенциал. Важные показатели потенциостата — степень быстродействия, а также максимальное значение тока, которое можно пропустить через ячейку. Хорошие современные потенциостаты обладают временем срабатывания $10^{-5} - 10^{-6}$ с.

9.2.3. Расчет кинетических параметров

Для определения кинетических параметров электрохимических реакций необходимо проводить измерения в кинетическом или хотя бы в смешанном режиме работы электрода. Если измерения проводят в чисто кинетическом режиме, т. е. непосредственно измеряют кинетический ток i_k , то точность определения кинетических параметров зависит только от точности измерения поляризационной зависимости. Измерения в смешанном режиме требуют количественного учета диффузионного тока i_d , например путем использования вращающегося дискового электрода. При этом общая точность еще зависит от точности определения i_d и от отношения i_k к i_d . Если, например, $i_k/i_d = 3$, то согласно уравнению (6.57), погрешность определения i_d в $\pm 5\%$ вносит в расчет кинетического тока дополнительную неточность $\pm 15\%$. Поэтому данное значение отношения следует считать предельно допустимым.

Для надежного расчета коэффициентов β_m и β_{-m} из зависимости кинетического тока от потенциала необходимы экспериментальные данные в области изменения кинетического тока по крайней мере на один порядок. Следовательно, хотя бы в одной точке отношение i_k/i_d должно быть не больше 0,3. В рассмотренном в разд. 6.4 случае, когда $i_{l, \text{red}} = |i_{l, \text{ox}}|$, это соответствует значениям i°/i_l или k_m°/κ_l не более 0,15. Максимальное значение κ_l , характерное для водных растворов, равно около $2 \cdot 10^{-4}$ м/с. Отсюда вытекает, что стационарными методами кинетические параметры могут быть надежно определены только для тех реакций, для которых $k_m^\circ \leq 3 \cdot 10^{-5}$ м/с. При концентрации компонентов 10^{-2} М это соответствует значениям плотности тока обмена $i^\circ \leq 30$ А/м².

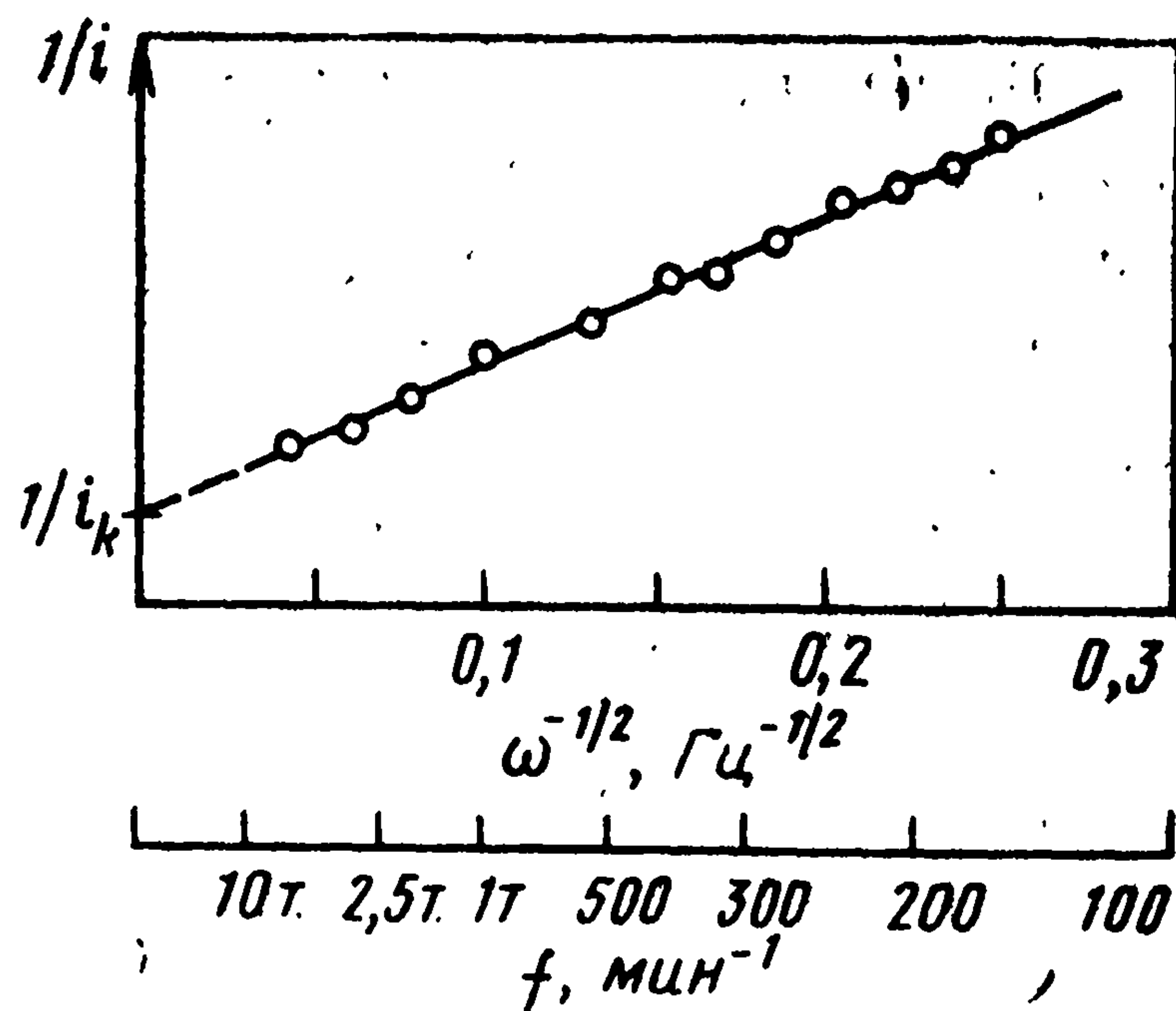
Из-за трудности измерений при очень малых плотностях тока возможность определения кинетических параметров для очень медленных реакций (например, со значениями $k_m^\circ < 10^{-12}$ м/с) тоже ограничена.

Часто в области смешанной кинетики пользуются графическими приемами для определения кинетического тока и соответствующих параметров. Если измерения проводят на вращающемся дисковом электроде, то опытные

Рис. 9.5. Расчет кинетического тока из экспериментальных данных, полученных с помощью вращающегося дискового электрода

данные откладывают на графике в координатах $i^{-1} - \omega^{-1/2}$ (рис. 9.5). Согласно уравнению (4.52), значения $\omega^{-1/2}$ пропорциональны $1/\kappa_i$ или $1/i_{l,i}$, следовательно, опытные точки в данных координатах укладываются на прямую [см. уравнение (6.57)]. Точка пересечения прямой с осью ординат ($\omega \rightarrow \infty$) непосредственно дает значение $1/i_k$, т. е. значение кинетического тока.

Если измерения проводить в условиях, оговоренных при выводе уравнений (6.59), (6.60) или (6.63), то удобно откладывать опытные данные в координатах $E, \lg|i/(i_{l,i} - i)|$. Из наклона получающейся прямой можно найти коэффициент β_m , а из ординаты точки полувольты (где $i = i_{l,i}/2$ и логарифмический член превращается в нуль) — значение константы A и из нее значения i° или h_m .



9.3. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ (ИМПУЛЬСНЫЕ) ИЗМЕРЕНИЯ

Нестационарные измерения проводят до окончания переходных процессов, поэтому проходящий через систему ток включает как фарадеевскую, так и нефарадеевские составляющие. Такие измерения применяют для определения кинетических параметров быстрых электрохимических реакций (путем измерения кинетического тока в условиях, когда вклад концентрационной поляризации еще мал), а также для определения свойств поверхности электрода, в частности, емкости д. э. с. (путем измерения нефарадеевского тока).

Суть нестационарных измерений состоит в том, что после наложения на электрод определенного возмущения прослеживают изменение отклика во времени. Обычно переходное время мало (доли секунды) и нестационарные измерения проводят с большой скоростью с автоматической записью результатов.

Нестационарные методы можно классифицировать по разным признакам (рис. 9.6):

1) по форме возмущения: ступенчатое (статическое) возмущение (кривая а), когда возмущающий параметр изменяют скачкообразно до нового значения и далее поддерживают постоянным во времени; непрерывное (динамическое) изменение возмущения во времени со скоро-

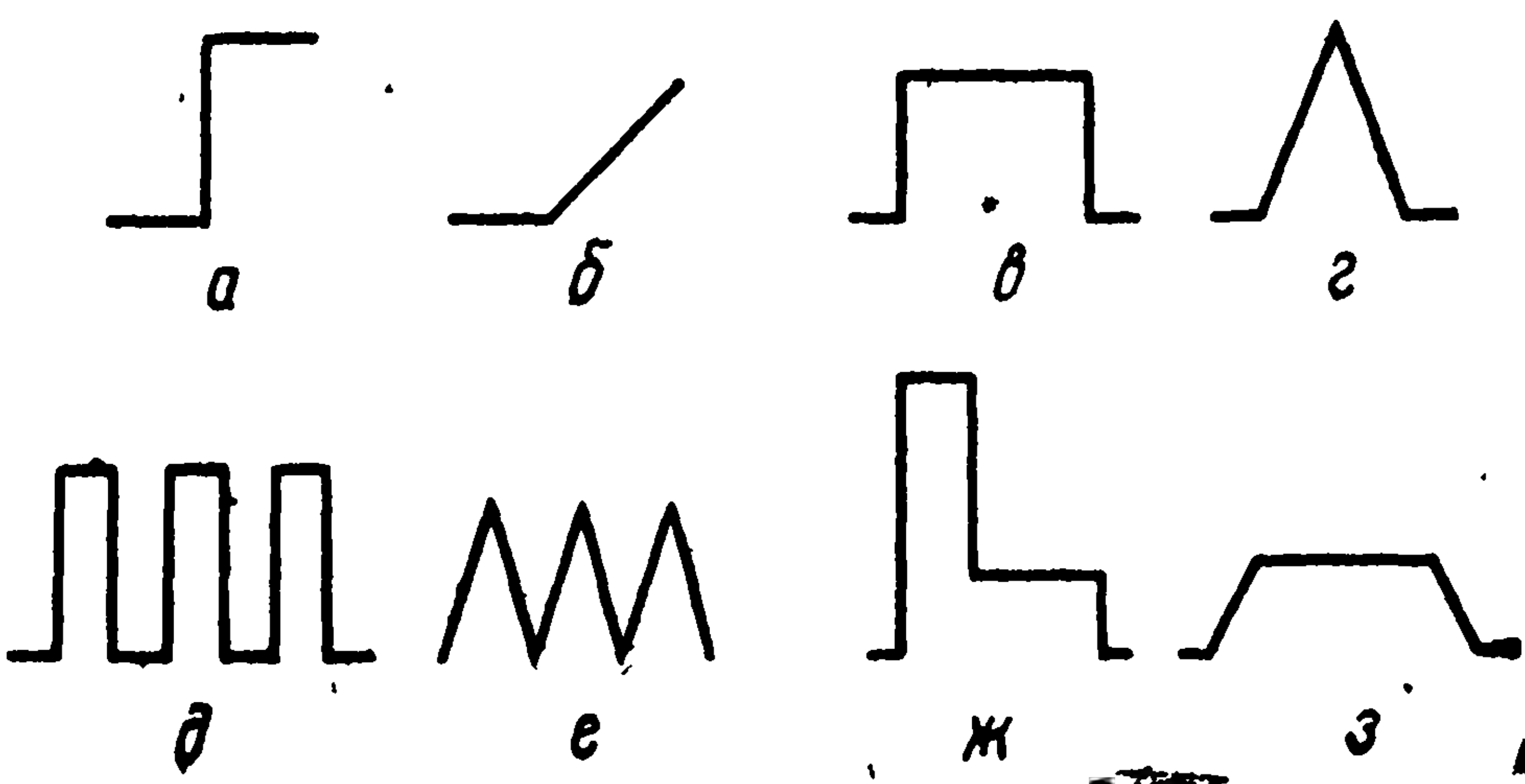


Рис. 9.6. Разные виды возмущения для нестационарных измерений

стью; достаточной для вывода системы из стационарного состояния; если скорость изменения постоянна (кривая б), говорят о линейном изменении значения возмущения (линейная развертка);

2) по кратности возмущений: единичные возмущения (кривые а, б); импульсы (возвратные возмущения) прямоугольные (в), треугольные (г); циклические (многократно повторяющиеся возвратные) (д, е); сложные импульсы, образованные сочетанием различных упомянутых видов — двухступенчатый (ж), трапецеидальный (з);

3) по задаваемому параметру: если задан потенциал, то говорят о потенциостатических или соответственно о потенциодинамических методах; если задан ток, то говорят о гальваностатических или о гальванодинамических методах (последние применяют редко); кулостатический метод основан на том, что электроду передают определенный заряд (например, от электрического конденсатора) и прослеживают изменение потенциала во времени.

Для практической реализации указанных нестационарных режимов используют специальные программаторы или синтезаторы сигналов, входящие в комплект потенциостатической или гальваностатической аппаратуры.

Для отдельных видов нестационарных методов измерений существуют свои названия, но в их терминологии нет единообразия. Потенциостатические методы, в ходе которых определяют изменение тока во времени, часто называют хроноамперометрическими, а гальваностатические методы — хронопотенциометрическими. Для потенциодинамического метода с линейной разверткой потенциала иногда пользуются термином «вольтамперометрия», но чаще этот термин применяют для всех нестационарных методов.

9.3.1. Потенциостатический метод (хроноамперометрия)

Потенциостатическим устройством на электрод накладывают определенный потенциал и фиксируют изменение тока во времени. В первый момент через электрод проходит большой ток, в значительной степени связанный с зарядением д.э.с. из-за изменения потенциала. Максимальная сила тока и время зарядения д.э.с. зависят не только от электродной системы и размеров электрода, но и от параметров используемого потенциостата. После окончания этого процесса остается главным образом фарадеевская составляющая тока, приводящая, в частности, к изменениям поверхностных концентраций, описанным в разд. 7.2.

При обратимом процессе (в диффузионном режиме) падение фарадеевского тока во времени связано с изменением поверхностных концентраций реагирующих веществ. Согласно уравнению (7.15),

$$|i_d| = -(n/\bar{v}_j) F \sqrt{D_j/\pi t} \Delta c_j. \quad (9.1)$$

Для необратимой реакции в кинетическом или смешанном режимах граничное условие находят из требования равенства потока диффузии реагентов к поверхности электрода и скорости вступления их в электрохимическую реакцию

$$-(1/\bar{v}_j) D_j (\partial c_j / \partial x)_{x=0} = h_m c_{S,j}. \quad (9.2)$$

Решение дифференциального уравнения нестационарной диффузии (7.1) с данным граничным условием имеет вид

$$|i| = -(n/\bar{v}_j) F h_m \Delta c_j \exp(\lambda_j^2) [1 - \operatorname{erf}(\lambda_j)], \quad (9.3)$$

где $\lambda_j = h_m t^{1/2} / D_j^{1/2}$ — безразмерный параметр.

Из уравнений (9.1) и (9.3) вытекает

$$|i/i_d| = \sqrt{\pi} \lambda_j \exp(\lambda_j^2) [1 - \operatorname{erf}(\lambda_j)]. \quad (9.4)$$

Анализ этого уравнения показывает, что правая часть меньше единицы и растет с ростом λ_j ; при $\lambda_j \gg 5$ она стремится к единице, т. е. реакция в данных условиях практически обратима. Таким образом, кинетические параметры реакции (λ_j и отсюда h_m) могут быть определены из кривой спада тока во времени только если $\lambda_j < 5$, т. е. $h_m t^{1/2} < 5 D_j^{1/2}$.

Если минимальное время надежного измерения фарадеевского тока считать несколько десятых долей секунды, то можно определить параметры реакции, для которых $h_m < 3 \cdot 10^{-4}$ м/с.

9.3.2. Потенциодинамический метод

С помощью потенциодинамического устройства на электрод накладывают линейную развертку потенциала (л.р.п.), т. е. потенциал, изменяющийся во времени с постоянной скоростью $v = |dE/dt|$

$$E = E_{\text{нач}} \pm vt, \quad (9.5)$$

где $E_{\text{нач}}$ — начальный потенциал (при $t=0$); знак плюс относится к анодному ходу, знак минус — к катодному.

Измеряют зависимость тока от времени. Поскольку во времени меняется также и потенциал, результаты обычно изображают в виде зависимости тока от потенциала i, E (отсюда название «вольтамперометрия»).

На рис. 9.7, кривая 1 схематически изображает поляризационную кривую для электрохимической реакции, снятую в стационарных условиях, а кривая 2 — соответствующий кинетический ток i_k (ток в отсутствие концентрационных изменений). Если скорость v изменения потенциала не очень мала, стационарное состояние не успевает устанавливаться, и поверхностная концентрация реагента будет больше, чем в ста-

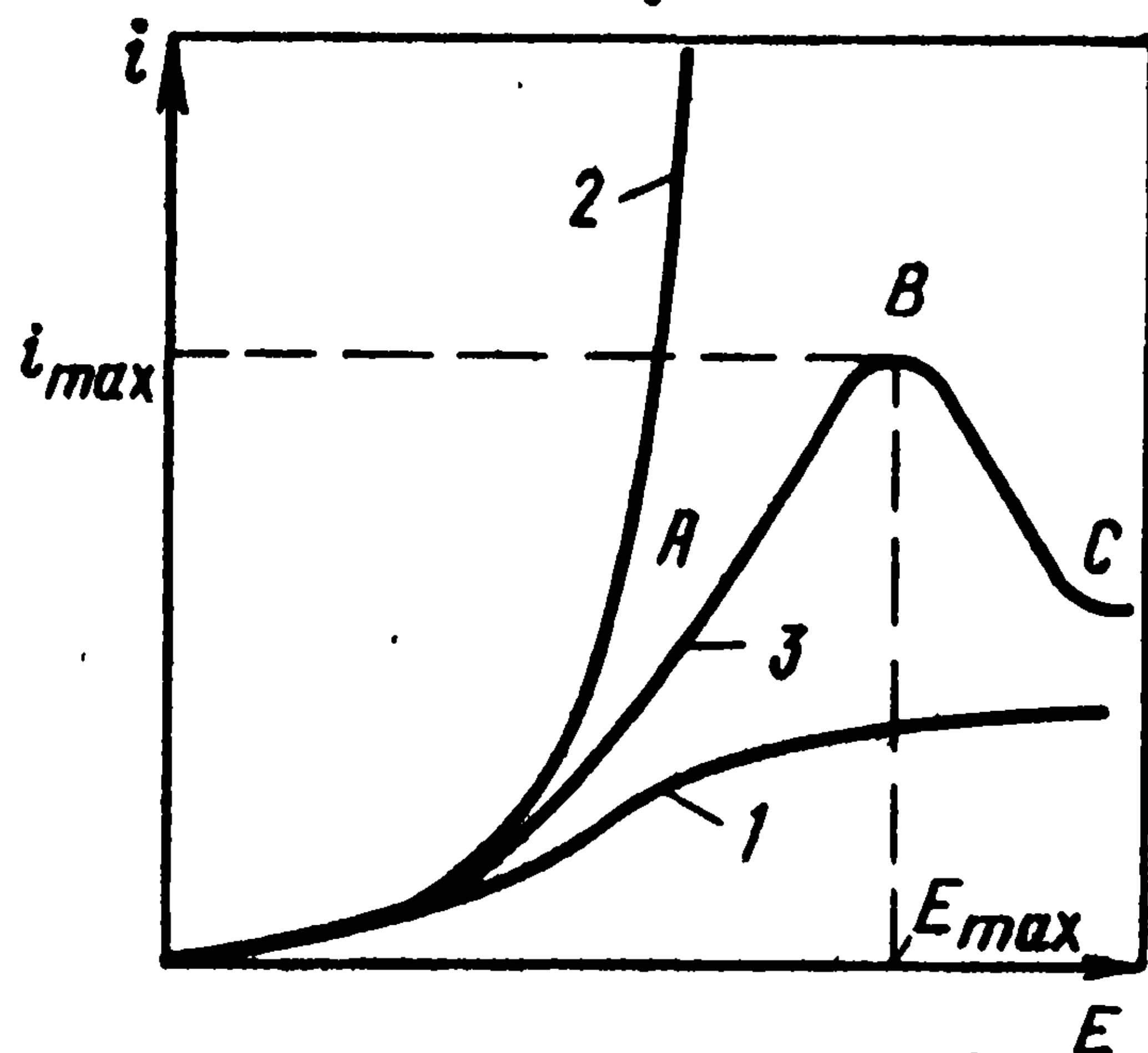


Рис. 9.7. Поляризационные кривые:

1 — стационарная; 2 — в отсутствие концентрационной поляризации; 3 — потенциодинамическая

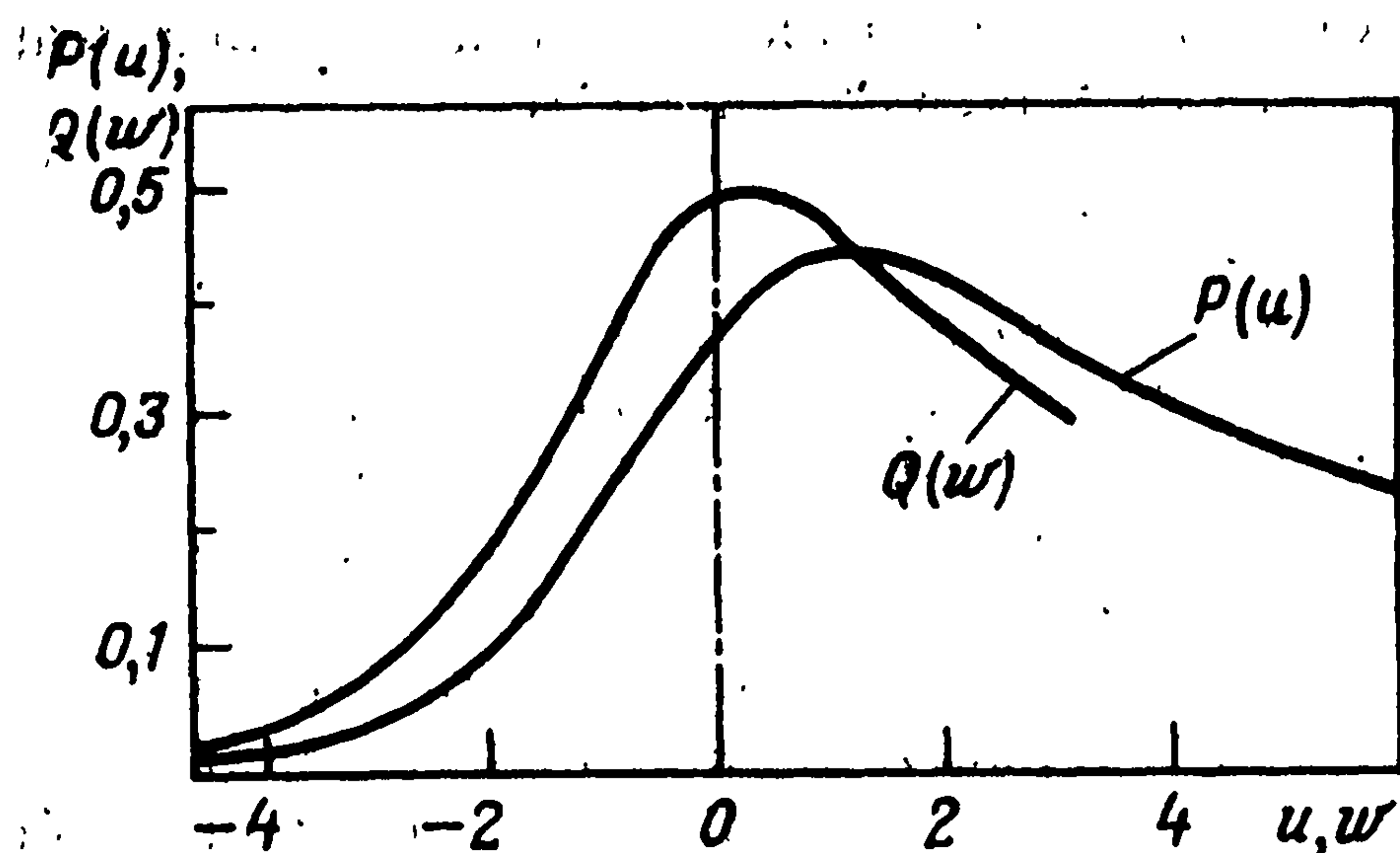


Рис. 9.8. Вид функций $P(u)$ и $Q(w)$

ционарных условиях. Вследствие этого и ток будет больше стационарного тока (участок АВ кривой 3), но все же меньше чисто кинетического. По мере увеличения времени падения кон-

центрации все усиливается и через некоторое время влияние этого фактора начинает превалировать над ускоряющим действием потенциала — ток снижается (участок ВС). Таким образом, на i, E -кривой появляется характерный для данного метода максимум с координатами i_{\max} и E_{\max} .

Теоретический анализ получающихся зависимостей связан с математическими трудностями и здесь дается упрощенно.

В случае обратимой реакции поверхностные концентрации реагентов однозначно связаны с потенциалом. Для реакций типа $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ из уравнений Нернста и (9.5) следует

$$c_{S,Ox}/c_{S,Red} = \exp [nF (E_{\text{нач}} - E^\circ)/RT] \exp [\pm nFut/RT]. \quad (9.6)$$

Решение дифференциального уравнения с данным граничным условием осуществили в 1948 г. независимо друг от друга А. Шевчик и Дж. Рендльс. Полученное выражение для тока имеет вид

$$i = \pm nF (nFD_j v/RT)^{1/2} c_{V,j} P(u), \quad (9.7)$$

$$u \equiv \pm nF (E - E_{1/2})/RT,$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны кривой концентрационной поляризации [уравнение (6.45)]; j — соответствующий реагент, например Red для анодного тока.

Функция $P(u)$ имеет сложный вид. Она безразмерна и может быть найдена числовым расчетом. Вид этой функции, изображенный на рис. 9.8, как раз и определяет форму i, E -кривой. Значение P в максимуме составляет 0,446. Отсюда получаем для тока в максимуме при 25°C (подставляя числовые значения F, R и T)

$$i_{\max} = \pm 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} (D_j v)^{1/2} c_{V,j}, \quad (9.8)$$

где числовой коэффициент выражен в Кл/(моль · В^{1/2}).

Потенциал (В) максимума функции P сдвинут относительно $E_{1/2}$

$$E_{\max} = E_{1/2} \pm 0,028/n. \quad (9.9)$$

Как и $E_{1/2}$, значение E_{\max} не зависит от исходных концентраций.

В случае необратимой реакции (например, анодной) граничное условие может быть представлено аналогично уравнению (9.2) с учетом того, что $\bar{v}_j = -1$:

$$(1/n) D_j (\partial c_j / \partial x)_{x=0} = k_m' c_{S,j} \exp (\pm \beta Fut/RT), \quad (9.10)$$

где $k_m' \equiv k_m \exp (\beta FE_{\text{нач}}/RT)$.

Решение дифференциального уравнения диффузии имеет вид

$$i = \pm nF (\beta FD_j v/RT)^{1/2} c_{V,j} Q(w), \quad (9.11)$$

где $w \equiv \pm \beta F (E - E_a)/RT$.

$$E_a \equiv E^\circ - (RT/2\beta F) \ln [\pi \beta FD_j v/RT (k_m')^2].$$

Безразмерная функция $Q(w)$ (см. рис. 9.8) тоже проходит через максимум, равный 0,496. Отсюда получаем для максимального тока

$$i_{\max} = \pm 3,0 \cdot 10^5 n \beta^{1/2} (D_j v)^{1/2} c_{V,j} \quad (9.12)$$

Хотя в этом уравнении числовой коэффициент больше, чем в уравнении (9.9), ток для необратимой реакции меньше, чем для обратимой, так как $\beta < n$ (при $\beta = 0,5 n$ он составляет 78% от тока обратимой реакции).

При возвратной развертке потенциала значение E_{\max} , соответствующие анодному и катодному ходу, отличаются. Для обратимой реакции это смещение, согласно уравнению (9.9), незначительно — всего $0,056/n$ В, независимо от концентрации компонентов и от скорости наложения потенциала v . Характерная особенность необратимых реакций — значительно большее смещение этих потенциалов (рис. 9.9); по мере уменьшения значений констант скорости реакции, а также по мере роста скорости v интервал между потенциалами максимумов увеличивается.

Во время измерений на фарадеевский ток накладывается нефарадеевский ток заряжения электрода $i_{\text{зар}}$

$$i_{\text{зар}} = dQ_S/dt = C (dE/dt) = \pm C v. \quad (9.13)$$

Если в рассматриваемой области потенциалов емкость д. э. с. C примерно постоянна, то и ток заряжения постоянен. Это означает, что опытная i, E -кривая смещена по вертикали относительно кривой, соответствующей приведенным уравнениям. Особенно наглядно влияние тока заряжения проявляется на i, E -кривых, снятых с использованием треугольного импульса (рис. 9.9). В момент обращения развертки (точка В) ток заряжения изменяется на обратный (точка С). Поэтому при данном потенциале наблюдается скачок тока, соответствующий удвоенному току заряжения. При многократном треугольном импульсе такой же скачок наблюдается между конечной (D) и начальной точкой (А) кривой.

9.3.3. Гальваностатический метод (хронопотенциометрия)

На электрод накладывают определенную постоянную во времени плотность тока и измеряют сдвиг потенциала во времени. В отсутствие электродной реакции весь проходящий ток является нефарадеевским током заряжения $i_{\text{зар}}$. Наклон E, t -кривой (рис. 9.10, кривая 1), согласно уравнению (9.13), определяется емкостью э. д. с.

При протекании электродной реакции наложенный ток распределяется на фарадеевскую и нефарадеевские составляю-

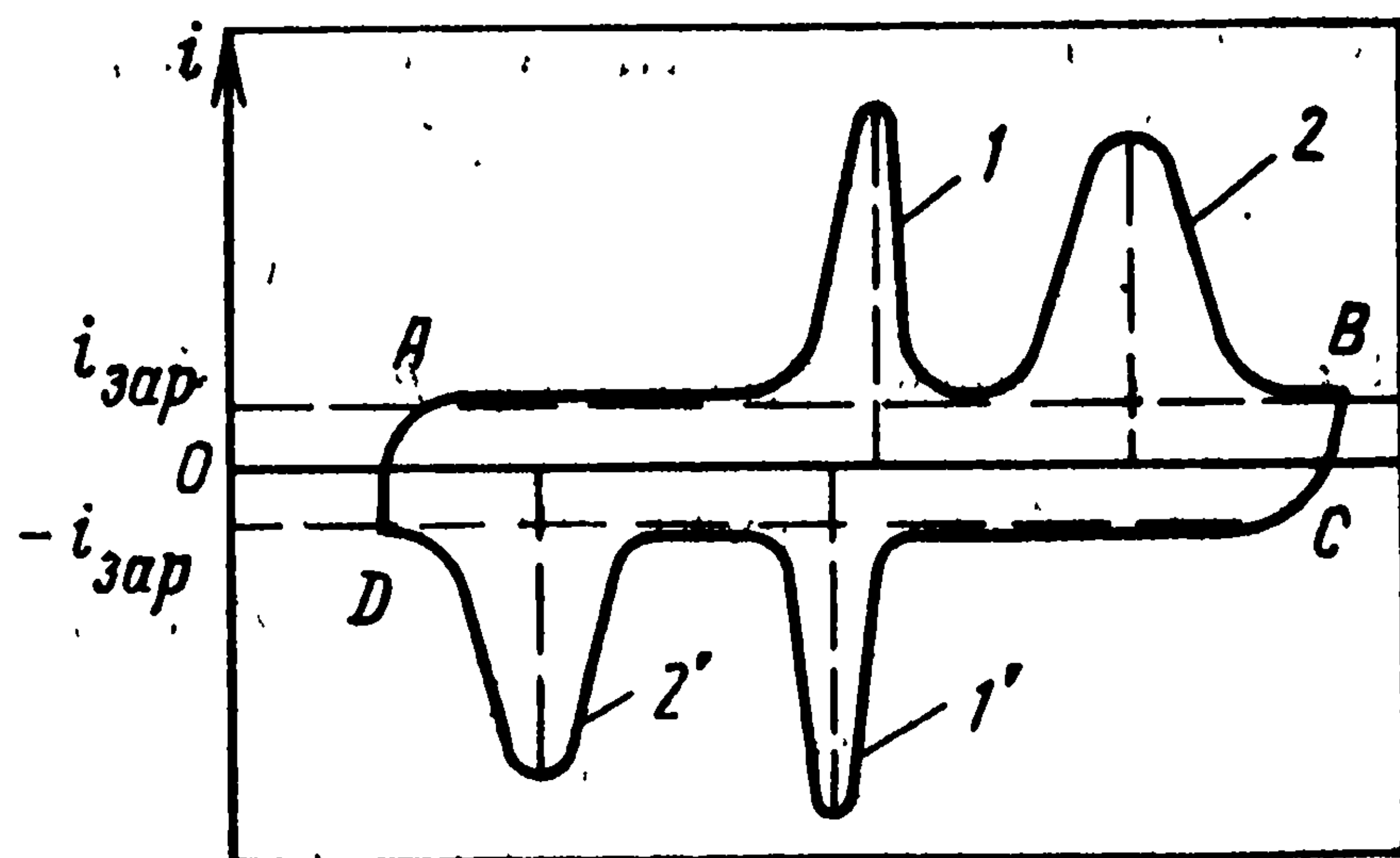


Рис. 9.9. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') потенциодинамические i, E -кривые для обратимой (1, 1') и для необратимой реакции (2, 2') (пунктир — ток заряжения в отсутствие реагирующих веществ)

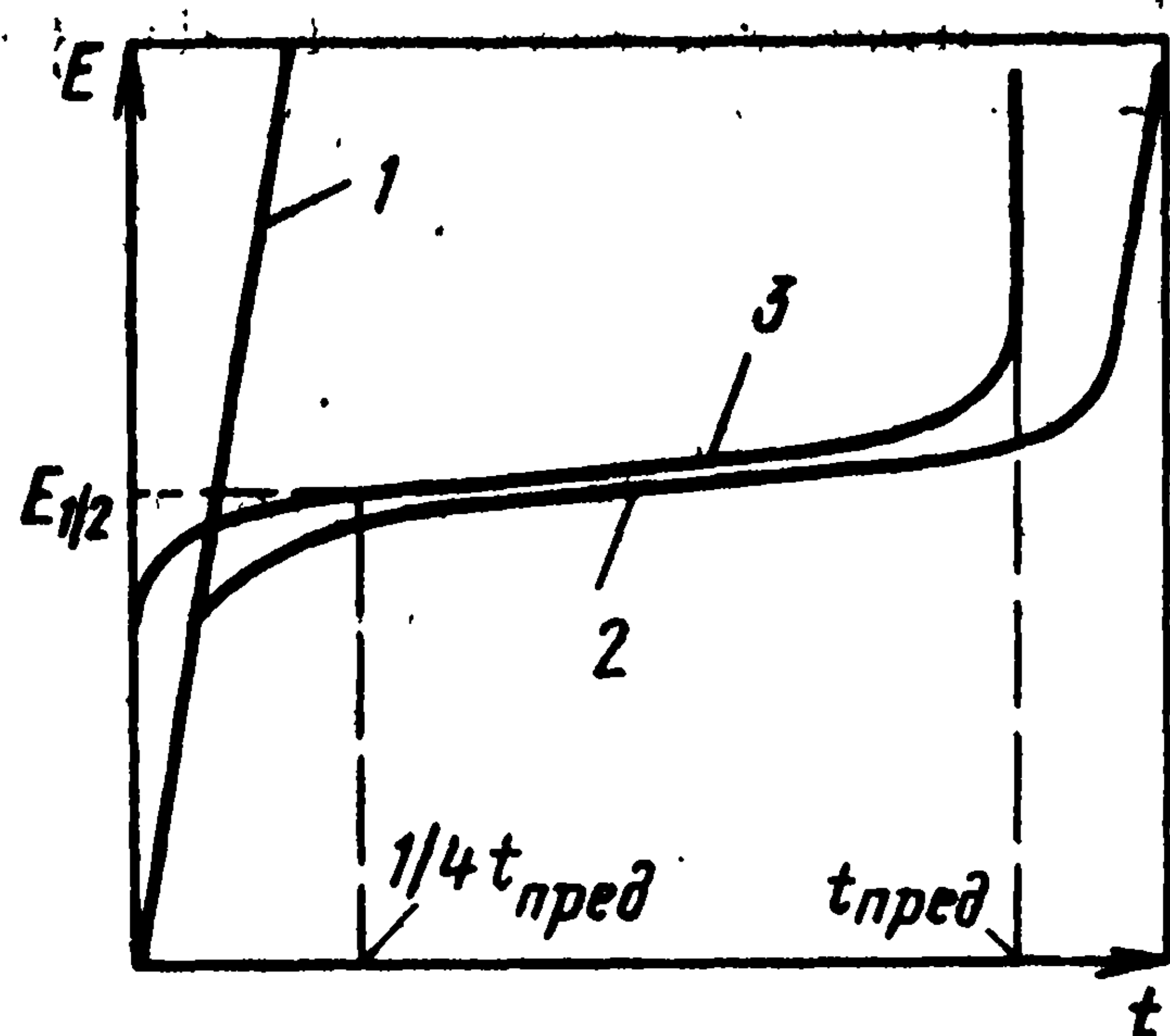


Рис. 9.10. Гальваностатические кривые:

1 — без реакции; 2 — при протекании реакции; 3 — с поправкой на ток заряжения

щие. Под влиянием первой из них поверхностная концентрация реагента постепенно снижается [согласно уравнению (7.6)]. Если время перехода нестационарной диффузии в стационарную $t_{\text{нест}}$ велико по сравнению с переходным временем $t_{\text{пред}}$ [уравнение (7.9)], то через

время $t_{\text{пред}}$ поверхностная концентрация реагента упадет до нуля (см. рис. 7.3).

Хронопотенциометрические измерения проводят в таких условиях, когда заведомо $t_{\text{нест}} > t_{\text{пред}}$. Значения $t_{\text{нест}}$ ограничиваются двумя факторами: а) конвекцией жидкости (в том числе естественной), которая уменьшает стационарную толщину диффузионного слоя $\delta_{\text{ст}}$; б) конечным размером электрода [уравнение (7.27)]. Для уменьшения влияния первого фактора снижают естественную конвекцию (исключают вибрацию ячейки, термостатируют раствор и т. д.); за счет этого можно увеличить $t_{\text{нест}}$ примерно до 200—300 секунд. Чтобы второй фактор не снизил это значение, по уравнению (7.27) размер электрода должен быть не меньше 10^{-3} м. В то же время для ограничения значения $t_{\text{пред}}$, например, до 60 с, согласно уравнению (7.9) необходимо, чтобы $|i|/c_{v,i} \geq 0,5$ (А·м)/моль; тогда при концентрации 0,1 М нужно использовать плотность тока (Фарадеевского) не меньше 50 А/м². Практически измерения проводят при значениях $t_{\text{пред}}$ от 1 до 60 с.

Рассмотрим форму E, t -зависимости для катодной реакции $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$ и примем, что исходная концентрация продукта $c_{v,\text{Red}} = 0$. Примем также, что доля нефарадеевского тока мала, и весь наложенный ток можно считать фарадеевским.

Для обратимой реакции потенциал электрода определяется значениями $c_{s,\text{Ox}}$ и $c_{s,\text{Red}}$. До включения тока потенциал очень положителен, так как $c_{s,\text{Red}} = c_{v,\text{Red}} = 0$. После включения тока изменения поверхностных концентраций определяются уравнениями (7.10) и (7.11). Подставляя эти значения в уравнение Нернста и учитывая, что в нашем случае $c_{v,\text{Red}} = 0$ и $v_{\text{Red}} = v_{\text{Ox}} = 1$, получаем

$$E = E_{1/4} + (RT/nF) \ln [(t^{1/2}_{\text{пред}} - t^{1/2})/t^{1/2}], \quad (9.14)$$

где $E_{1/4} = E^\circ + (RT/nF) \ln (D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}})^{1/2}$ — потенциал при $t = t_{\text{пред}}/4$ (когда логарифмический член обращается в нуль), аналогичный потенциалу полуволны в уравнении (6.45).

Зависимость E от t имеет S-образный вид (кривая 2 на рис. 9.10). В начальной части наблюдается нефарадеевский ток заряжения. По достижении определенной области потенциалов начинается фарадеевский процесс, и на кривой появляется ха-

ракторная «задержка» потенциала. При приближении к нулевой концентрации реагента потенциал опять резко смещается в отрицательную сторону (вплоть до потенциала, при котором начинается новая электродная реакция, например, катодного выделения водорода). Это дает возможность достаточно точно определить значение переходного времени $t_{\text{пред}}$. Зная это время, можно по уравнению (7.9) найти объемную концентрацию реагента или, если концентрация известна, его коэффициент диффузии.

Если нефарадеевский ток не очень мал, то при построении кривых необходимо учесть соответствующую поправку. Так как при постоянном токе прошедший заряд пропорционален времени, это можно сделать графическим путем, вычитая при каждом потенциале время $t_{\text{зар}}$, затраченное на зарядку электрода (на самом деле — заряд), от текущего времени t (кривая 3).

Для необратимой реакции уравнения (7.6) или (7.10), которые не зависят от режима работы электрода, остаются справедливыми. Подставляя значение $c_{s,ox}$ в кинетическое уравнение (6.10) для катодного процесса при не очень малой поляризации, получаем после преобразований

$$E = E_{(t=0)} + (RT/\beta_{-m}F) \ln [1 - (t/t_{\text{пред}})^{1/2}], \quad (9.15)$$

где $E_{(t=0)} \equiv (RT/\beta_{-m}F) \ln (nFc_{v,ox}k_{-m}/|i|)$.

Откладывая опытные данные в координатах $E - \ln[1 - (t/t_{\text{пред}})^{1/2}]$, можно определить значение β_{-m} по наклону прямой и значения $E_{(t=0)}$ и из них k_{-m} — путем экстраполяции прямой до $t=0$.

Одним из преимуществ гальваностатического метода является то, что если омическая погрешность при измерении потенциала и существует, то в ходе измерения она не меняется.

Разновидностью гальваностатического метода является метод отключения тока («наложения тока $i=0$ ») и измерения кривой спада поляризации. Рассмотрим электрод, который вплоть до момента отключения тока ($t=0$) при плотности внешнего тока i_n имел потенциал E_i . После отключения тока из-за исчезновения омических падений напряжения в зазоре электролита между электродом и кончиком капилляра Лuggина потенциал мгновенно

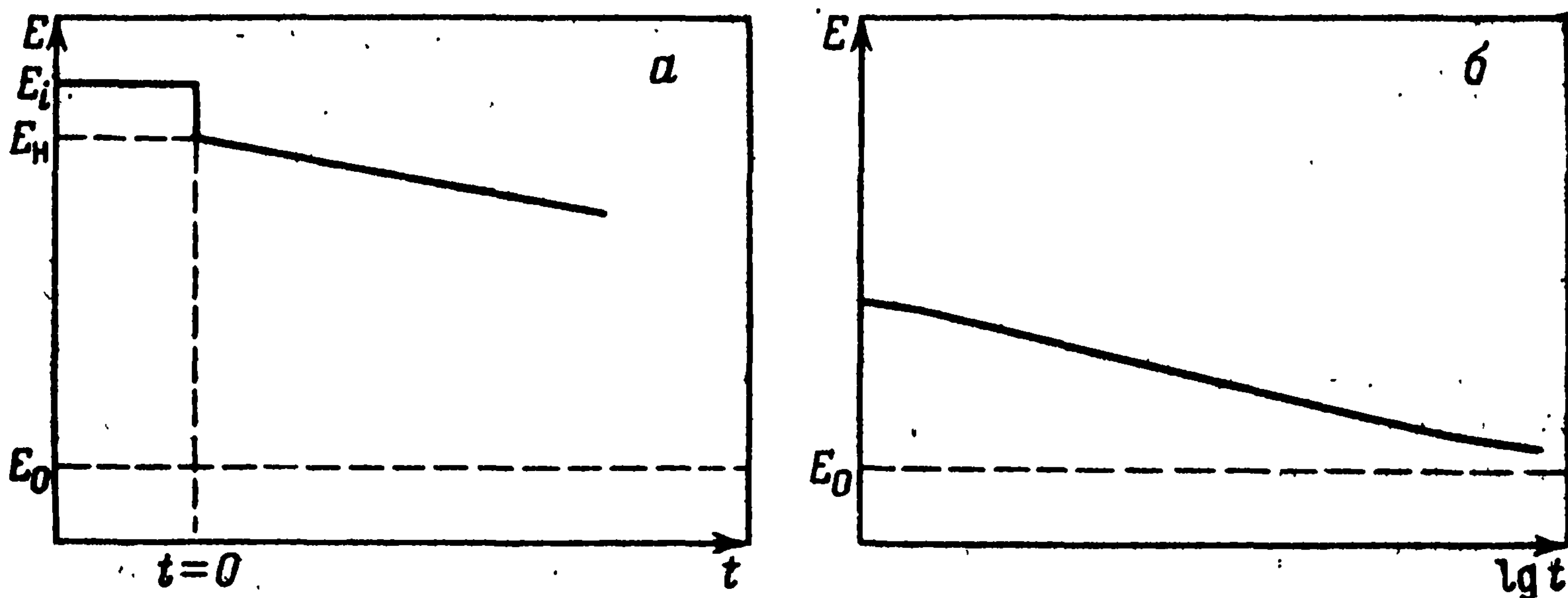


Рис. 9.11. Кривые спада потенциала после отключения тока при малых (а) и больших (б) временах

ленно смещается до значения E_n (рис. 9.11). Далее потенциал электрода сравнительно медленно возвращается (спадает) к своему безтоковому значению, на что требуется некоторый нефарадеевский ток заряжения. Поскольку после отключения $i_f + i_{зар} = i = 0$, ток заряжения компенсируется фарадеевским током, электрохимическая реакция прекращается не сразу, а продолжается до окончания переходного процесса.

Примем, что ток i_n был достаточно мал и не вызвал заметных концентрационных изменений. Предположим также, что фарадеевский ток в основной части кривой спада потенциала подчиняется кинетическому уравнению (6.6), т. е. в момент t при потенциале E_t

$$i_t = i_n \exp [\pm (E_t - E_n)/b] \quad (9.16)$$

(знак плюс для анодной реакции). Подставляя выражения для токов $i_{зар}$ и i_t в соотношение $i_{зар} = -i_t$, находим в случае анодной реакции

$$C (dE/dt) = -i_n \exp [(E_t - E_n)/b]. \quad (9.17)$$

Интегрируя данное уравнение от $t=0$ до t и учитывая, что при $t=0$ потенциал $E=E_n$, получаем после несложных преобразований уравнение для кривой спада потенциала:

$$E_t = E_n - b \ln [1 + (i_n t / bC)], \quad (9.18)$$

которая при малых временах ($t < bC/i_n$) переходит в линейную зависимость

$$E_t = E_n - i_n t / C \quad (9.19)$$

(рис. 9.11, а), а при больших временах — в логарифмическую

$$E_t = E_n - b \ln (i_n / bC) - b \ln t \quad (9.20)$$

(рис. 9.11, б). Из наклона последней зависимости можно определить значение коэффициента наклона b , а из второго члена правой части уравнения (9.20) или из наклона линейной зависимости — значение емкости электрода во время протекания на нем электрохимической реакции.

9.4. ПЕРЕМЕННОТОКОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

9.4.1. Измерение импеданса электродов

Если использовать для измерений переменный ток, то в ходе каждого полупериода на электроде возникает нестационарное состояние, которое в ходе следующего полупериода изменяется на обратное. Эти изменения многократно повторяются и в целом система будет квазистационарна — усредненное состояние во времени не меняется.

Для проведения измерений через электрод (наряду с постоянным током или в отсутствие его) пропускают переменную составляющую тока $I_{\sim} = I_m \sin \omega t$ с амплитудой I_m и круговой частотой ω ($\omega = 2\pi f$, где f — частота переменного тока). Откликом являются переменные колебания потенциала (поляризации) ΔE_{\sim} той же частоты и с амплитудой ΔE_m . Иногда накладывают переменный сдвиг потенциала и измеряют переменную составляющую тока. Во всех случаях используют малую амплитуду колебания потенциала (≤ 10 мВ).

Если бы поведение электрода соответствовало активному (омическому) сопротивлению R , то для любых мгновенных значений тока и сдвига потенциала наблюдалась бы связь $\Delta E_{\sim} /$

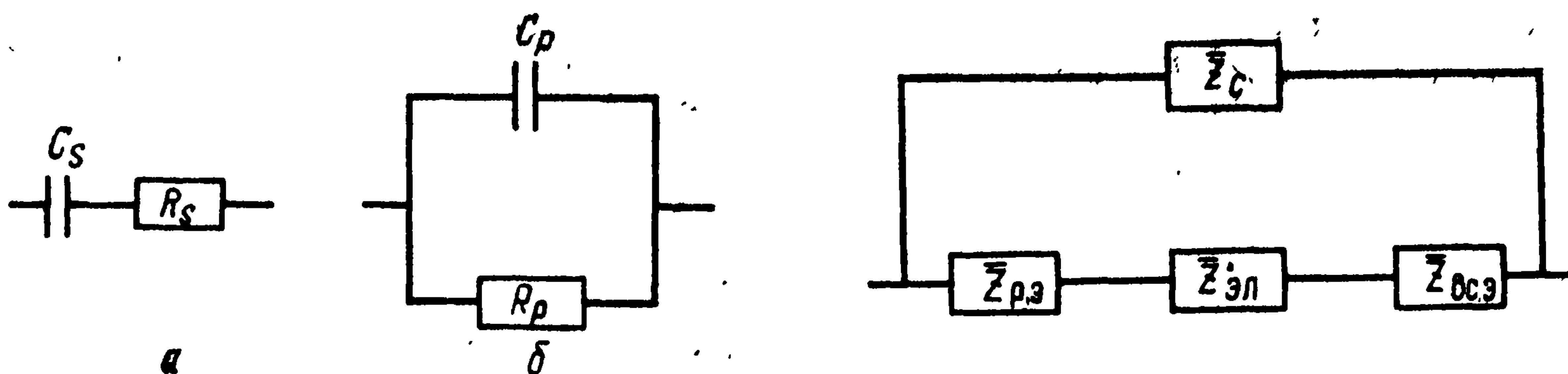


Рис. 9.12. Схемы замещения с последовательным (а) и параллельным (б) включением сопротивления и емкости

Рис. 9.13. Схема замещения импеданса гальванической ячейки

$/I \sim \Delta E_m / I_m = R$. На самом деле это не так: между переменным током и переменной поляризацией появляется сдвиг фаз α , аналогичный сдвигу фаз в электрической цепи, содержащей реактивные звенья. В электрохимической системе изменение потенциала всегда отстает от изменения тока $\Delta E \sim \Delta E_m \sin(\omega t - \alpha)$, что соответствует электрической цепи с емкостными звеньями. Таким образом, переменноточковое поведение электрода описывается не простым поляризационным сопротивлением R (пусть не постоянным), а полным сопротивлением или импедансом \bar{Z} , характеризующимся двумя параметрами: модулем импеданса $Z \equiv \Delta E_m / I_m$ и сдвигом фаз α . Параметр, обратный импедансу, $\bar{Y} \equiv 1/\bar{Z}$, называют адмиттанс, или переменноточковой проводимостью.

Поведение реального электрода можно промоделировать простой электрической цепью — схемой замещения или эквивалентной схемой — из последовательно включенных сопротивления R_s и емкости C_s (рис. 9.12, а). Как вытекает из учения о переменном токе, для такой цепи

$$Z = [R_s^2 + (1/\omega C_s)^2]^{1/2}, \quad \operatorname{tg} \alpha = 1/\omega C_s R_s. \quad (9.21)$$

Можно использовать и другой вид цепи с параллельно включенными сопротивлением R_p и емкостью C_p (рис. 9.12, б). Для такой цепи

$$Z = [(1/R_p)^2 + (\omega C_p)^2]^{1/2}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \omega C_p R_p. \quad (9.22)$$

Элементы обоих вариантов цепей связаны между собой:

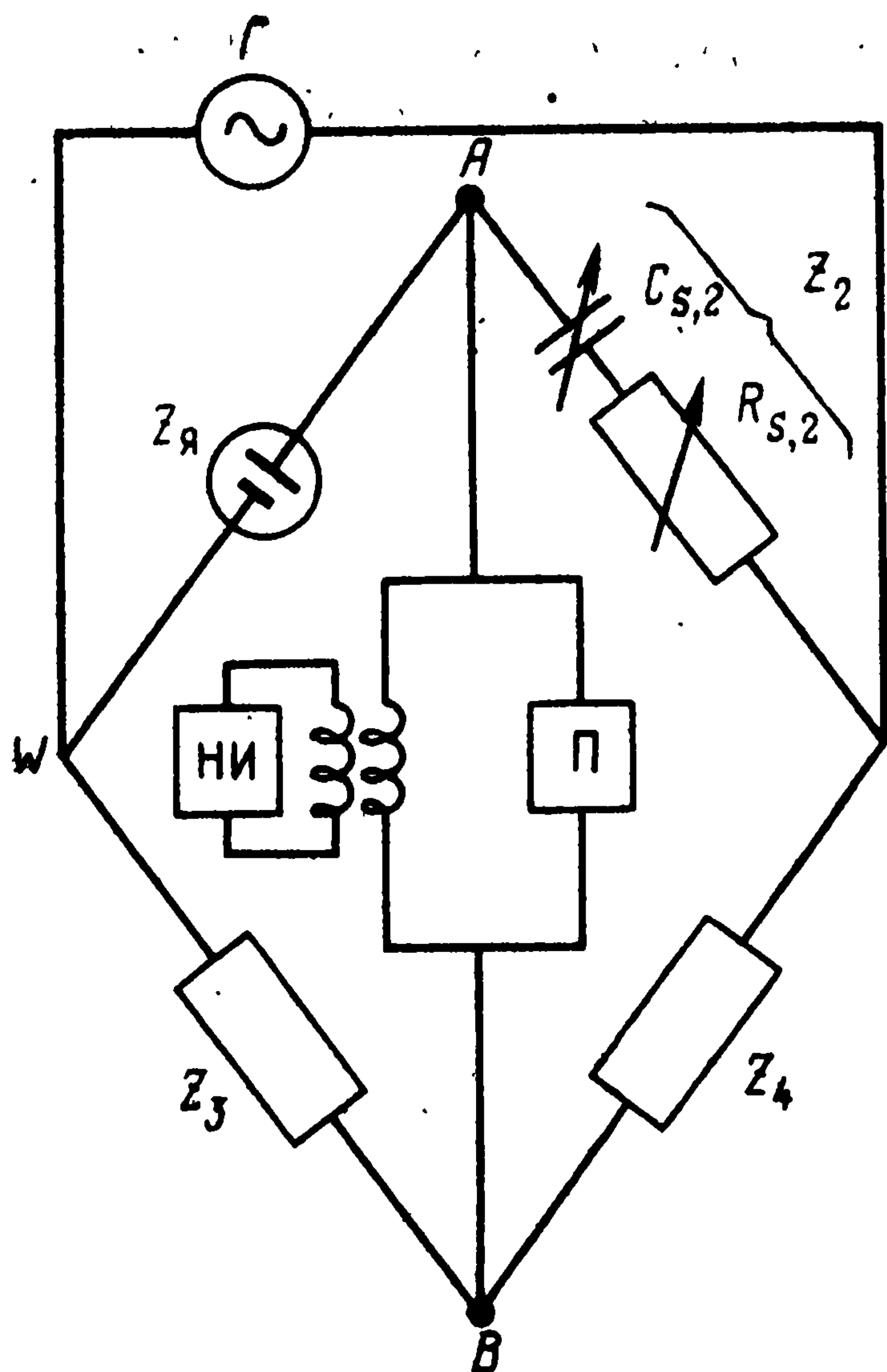
$$R_s = R_p [1 + (\omega C_p R_p)^2]^{-1}, \quad C_s = C_p [1 + (\omega C_p R_p)^2]^{-1}; \quad (9.23)$$

$$R_p = R_s [1 + (\omega C_s R_s)^2]^{-1}, \quad C_p = C_s [1 + (\omega C_s R_s)^2]^{-1}.$$

Таким образом, поведение электрода при определенной частоте ω может быть описано любой из следующих пар параметров: Z и α , R_s и C_s или R_p и C_p . Для расчетов вместо емкостей C_s или C_p часто применяют также емкостные сопротивления $X_s \equiv 1/\omega C_s$, $X_p \equiv 1/\omega C_p$.

Вместе с тем свойства реального электрода в широком интервале частот отличаются от свойств изображенных на рис. 9.12 схем замещения: реальная зависимость Z и α от частоты не

Рис. 9.14. Мостовая схема измерения импеданса



подчиняется уравнениям (9.21) или (9.22). Другими словами, реальные значения R_s и C_s или R_p и C_p не постоянны, а зависят от частоты. В этом смысле описанные схемы замещения упрощены. Практически они служат лишь для первичной регистрации опытных данных. Экспериментально найденные для каждой частоты значения R_s и C_s или R_p и C_p изображают в виде зависимости от частоты. Дальнейшая обработка этих данных связана с поиском более сложных схем замещения, которые передавали бы опытные частотные зависимо-

сти при сохранении постоянства параметров отдельных звеньев. Задачей теории является интерпретация полученных схем и объяснение физического смысла отдельных ее звеньев.

В ходе измерения обычно определяют импеданс не отдельного (рабочего) электрода, а ячейки в целом. Импеданс ячейки $\bar{Z}_я$ (рис. 9.13) складывается из последовательно включенных импедансов рабочего электрода $\bar{Z}_{р.э}$, вспомогательного электрода $\bar{Z}_{вс.э}$ и электролита $\bar{Z}_{эл}$ (практически равному активному сопротивлению $R_{эл}$ электролита). Кроме того, между параллельно расположенными электродами возникает емкостная связь с импедансом \bar{Z}_c , включенным параллельно остальным видам импеданса. Условия опыта подбирают таким образом, чтобы $\bar{Z}_c \gg \bar{Z}_{р.э} \gg \bar{Z}_{вс.э}$. Для этого поверхность вспомогательного электрода должна значительно превышать поверхность рабочего электрода и расстояние между этими электродами должно быть достаточно большим. Тогда измеряемый импеданс ячейки $\bar{Z}_я$ практически равен $\bar{Z}_{р.э} + \bar{Z}_{эл}$.

Для измерения импеданса применяют мостовую схему (мост Уитстона, рис. 9.14). В одном из участков («плеч») моста включена измерительная ячейка с импедансом $Z_я$, во втором участке — прецизионные магазины емкостей и сопротивлений, включенные последовательно ($R_{s,2}$ и $C_{s,2}$) [или параллельно ($R_{p,2}$ и $C_{p,2}$)] и позволяющие подбирать любые значения импеданса \bar{Z}_2 этого участка. Остальные два участка — третий и четвертый — имеют постоянные и точно известные значения импеданса \bar{Z}_3 и \bar{Z}_4 (обычно используемые эталонные активные сопротивления). С помощью потенциометра П компенсируют собственное н. р. ц. ячейки (постояннотоковое). Через мост от генератора Г про-

пускают переменный ток заданной частоты. В ходе измерения подбирают значение импеданса второго участка таким образом, чтобы уменьшить значение переменного тока, проходящего через нуль-индикатор НИ, до нуля. Условие полного баланса моста (равенство мгновенных значений потенциала в точках A и B в любой фазе тока) имеет вид

$$\bar{Z}_1 \cdot \bar{Z}_2 = \bar{Z}_3 \cdot \bar{Z}_4. \quad (9.24)$$

Отсюда, зная значения всех остальных параметров, можно найти импеданс ячейки. Если использовать симметричный мост (в котором значения импеданса третьего и четвертого участков равны), то искомые составляющие импеданса ячейки будут равны значениям $R_{s,2}$ и $C_{s,2}$ или $R_{p,2}$ и $C_{p,2}$ на втором участке моста.

В обычных условиях измерения проводят в интервале частот от 20 Гц до 50 кГц. Измерения в более широкой области частот связаны с некоторыми трудностями. В последнее время успешно разрабатывают методы измерений при сверхнизких частотах — до 10^{-3} Гц, с помощью которых можно получить дополнительную информацию о свойствах электрохимических систем.

9.4.2. Импеданс при необратимых реакциях

Рассмотрим переменноточковое поведение электрода, на котором протекает электрохимическая реакция в кинетическом режиме в области малых поляризаций, т. е. при соблюдении поляризационного уравнения (6.7). Импеданс ячейки, содержащий такой электрод, соответствует схеме замещения, изображенной на рис. 9.15, a . Последовательно с активным сопротивлением электролита $R_{эл}$ включен импеданс рабочего электрода. Ток, проходящий через электрод, разделяется на фарадеевскую и нефарадеевскую составляющие. Фарадеевская составляющая вызывает периодические колебания потенциала, описываемые уравнением (6.7). Соответствующий участок в схеме замещения может быть представлен активным сопротивлением R_ϕ , которое равно отношению поляризационного сопротивления ρ (удельного) к площади поверхности электрода: $R_\phi = \rho/S$. Нефарадеевский ток заряжения связан с периодическим изменением количества зарядов в двойном электрическом слое при колебании потенциала. Он зависит от общей емкости д. э. с. электрода C_ϕ , которая равна SC (C — удельная емкость). Ток

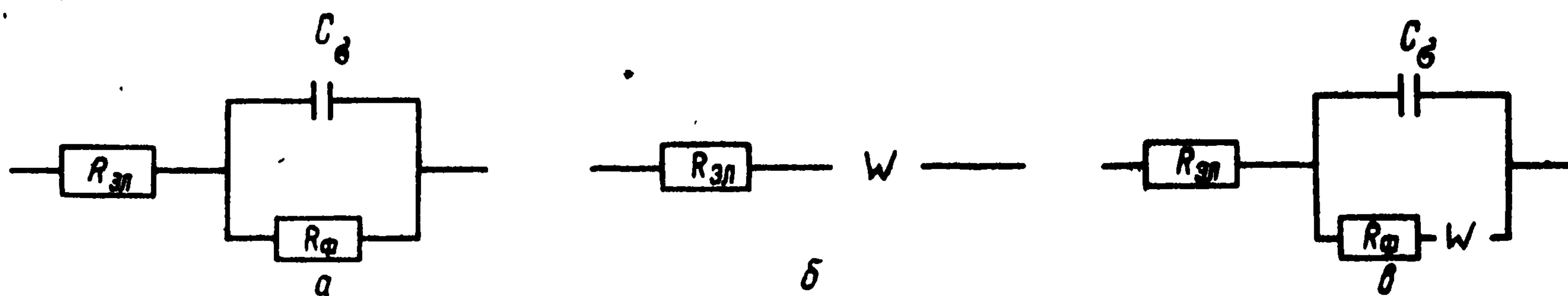


Рис. 9.15. Импеданс электрода при кинетическом (a), диффузионном (b) и общем (c) режимах работы (W — импеданс Варбурга)

заряжения проходит через цепь независимо от фарадеевского тока, поэтому участок цепи с емкостью C_0 включен параллельно сопротивлению R_ϕ .

Для того чтобы найти связь между измеряемыми на опыте значениями R_s и C_s согласно схеме рис. 9.12, а и значениями параметров в схеме рис. 9.15, а, необходимо прежде всего по уравнению (9.23) пересчитать параметры цепи с параллельными звеньями R_ϕ и C_0 на параметры цепи с последовательно включенными сопротивлением и емкостью; к полученному значению сопротивления затем следует добавить значение $R_{эл}$. В итоге имеем

$$R_s = R_{эл} + R_\phi [1 + (\omega C_0)^2]^{-1}; \quad C_s = C_0 [1 + (\omega C_0)^2]^{-1} \quad (9.25)$$

(здесь использовано очевидное равенство $R_\phi C_0 = \rho C$).

Отсюда видно, что при очень низких частотах значение R_s стремится к сумме $R_{эл} + R_\phi$, а значение C_s — к бесконечности. При очень больших частотах значение R_s становится равным $R_{эл}$, а значение C_s — равным C_0 . Таким образом, путем экстраполяции опытных данных до нулевой и до бесконечно большой частоты можно в принципе найти значения кинетического параметра реакции R_ϕ (или ρ) и емкости д.э.с., а также омического сопротивления электролита.

Во многих случаях экстраполяция опытных данных связана с трудностями. Для повышения точности этой экстраполяции можно использовать разные виды координат для графического изображения результатов опытов. Если, например, предварительно определить $R_{эл}$ при высоких частотах, то можно отложить опытные данные в координатах $(R_s - R_{эл})^{-1} - f^2$. Как вытекает из уравнения (9.25), при этом опытные точки ложатся на прямую линию, которая легко может быть экстраполирована до нулевой частоты и при этом отсекает на оси ординат отрезок $1/R_\phi$. На рис. 9.16, а приведен конкретный пример такой экстраполяции опытных данных. При выбранных для данного примера параметрах ($S = 10^{-4}$ м², $R_\phi = 1$ Ом, $R_{эл} = 0,5$ Ом,

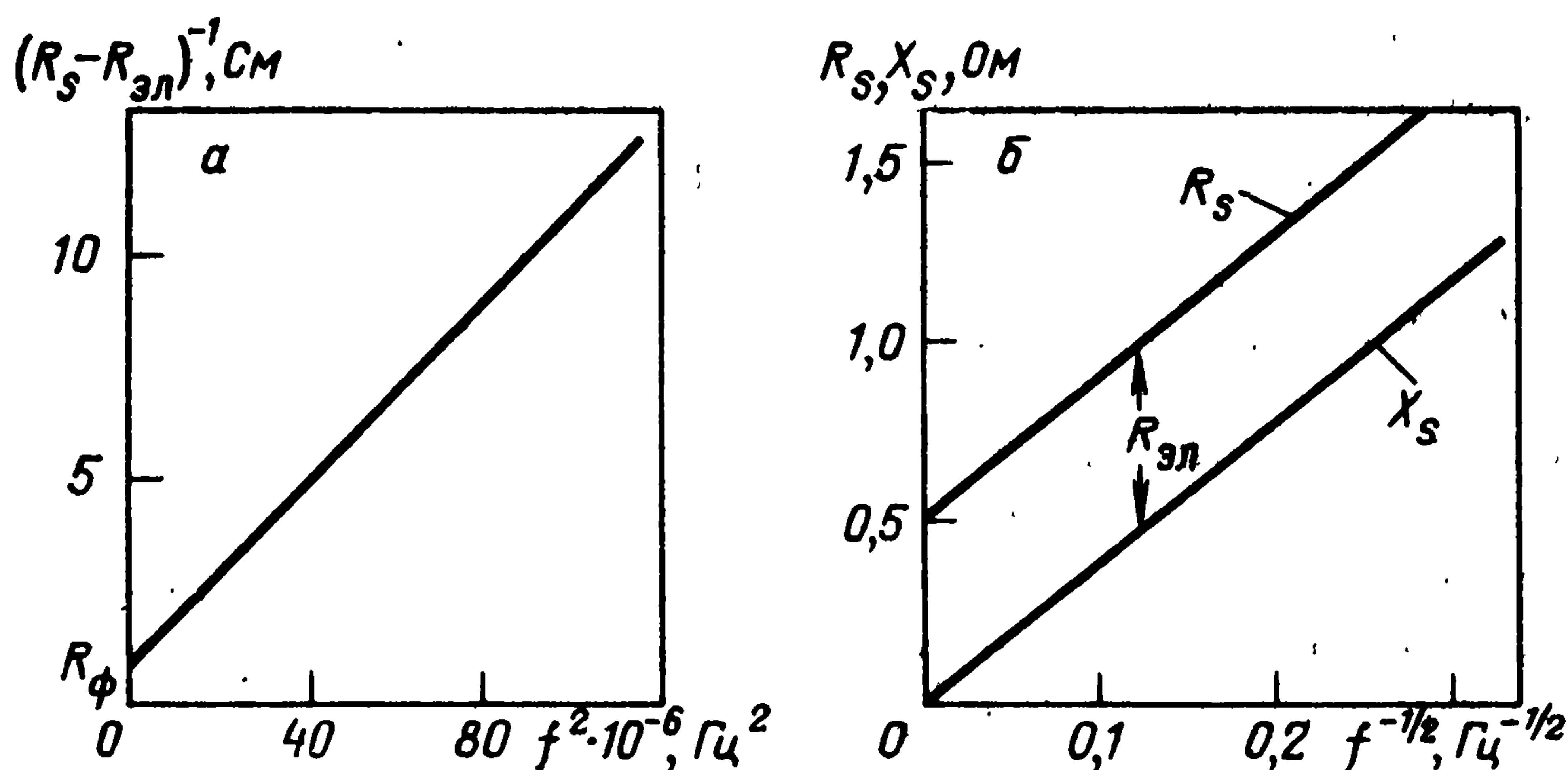


Рис. 9.16. Примеры экстраполяции опытных данных для определения параметров схемы замещения при кинетическом (а) и диффузионном (б) режимах работы

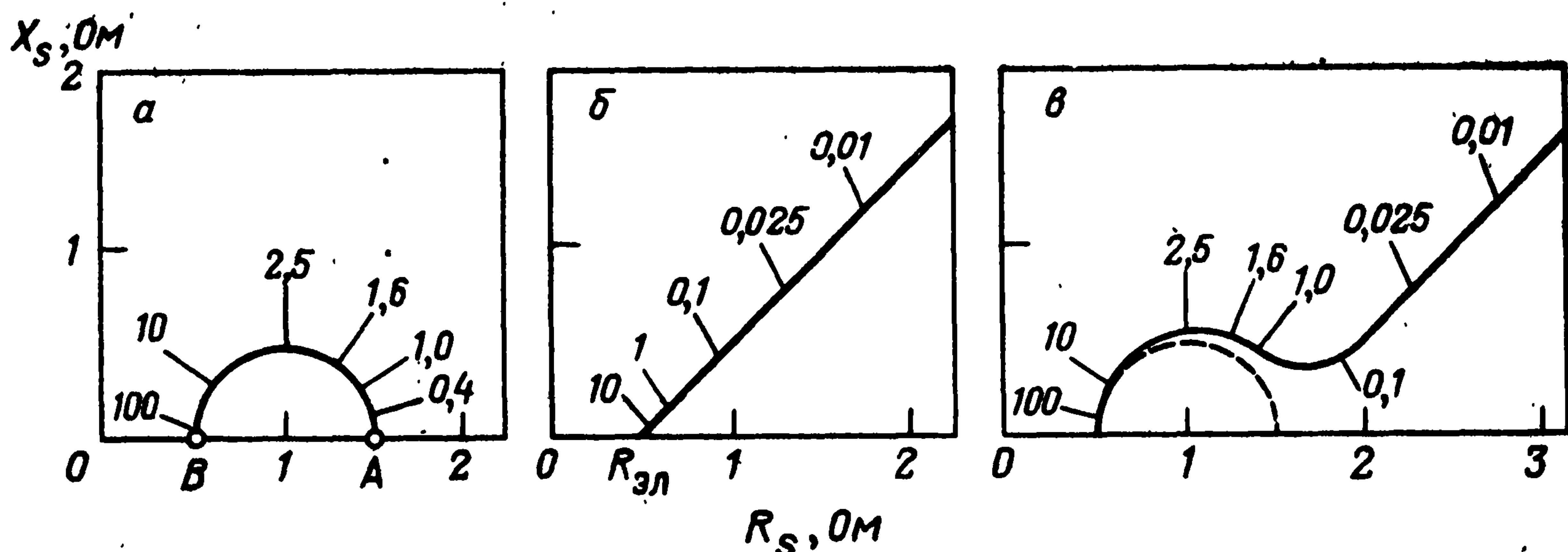


Рис. 9.17. Годограф импеданса электрода при кинетическом (а), диффузионном (б) и общем режимах (в — простейший случай) работы электрода (цифрами указаны частоты f в кГц)

$C_\sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ Ф) для предварительного определения $R_{эл}$ требуется частота переменного тока не ниже 50 кГц.

Очень удобной для экстраполяции опытных данных оказывается и другая система координат — зависимость емкостного сопротивления X_s от активного сопротивления R_s (М. и И. Слойтерс, 1960 г.). Получающаяся кривая (годограф импеданса) имеет для рассматриваемого случая характерный вид полуокружности с центром на оси абсцисс (рис. 9.17, а). В этом легко убедиться, если исключить член (ωC_p) из выражений для R_s и C_s в уравнении (9.25). При этом после несложных преобразований получаем уравнение

$$X_s^2 + (R_s - R_{эл} - R_\phi/2)^2 = (R_\phi/2)^2, \quad (9.26)$$

которое в координатах X_s , R_s (и при положительных значениях X_s и R_s) представляет собой аналитическое уравнение полуокружности с центром в точке $X_s = 0$ и $R_s = R_{эл} + R_\phi/2$ и с радиусом $R_\phi/2$. Опытные данные, укладывающиеся на полуокружность, легко могут быть проэкстраполированы до ее пересечения с осью абсцисс. Точка А соответствует нулевой частоте, а точка В — предельно большой частоте. Абсциссы этих точек равны соответственно $R_{эл} + R_\phi$ и $R_{эл}$. В этой системе координат частота в явном виде не отражена. При необходимости около каждой точки указывают соответствующее значение частоты.

9.4.3. Импеданс при обратимых реакциях

Рассмотрим в качестве примера простую реакцию типа (6.2), протекающую в чисто диффузионном режиме. В каждый момент времени потенциал электрода, согласно уравнению Нернста, определяется концентрацией реагирующих частиц вблизи поверхности электрода. Как было показано в разд. 7.2, прохождение переменного тока вызывает периодические колебания поверхностных концентраций, описываемые уравнением (7.20). Будем считать, что амплитуда колебаний невелика, т.е. что $\Delta c_i \ll c_{v,i}$. В этом случае в уравнении (6.39) для поляриза-

ции электрода можно заменить $\ln(c_{S,j}/c_{V,j})$ на $\Delta c_j/c_{V,j}$. Проводя такую замену и используя уравнение (7.20), получаем

$$\begin{aligned} \Delta E &= (RT/nF) [\Delta c_{V,Ox}/c_{V,Ox} - \Delta c_{V,Red}/c_{V,Red}] = \\ &= (RT/n^2 F^2) (i_m/\sqrt{\omega}) [1/c_{V,Ox} \sqrt{D_{Ox}} + 1/c_{V,Red} \sqrt{D_{Red}}] \times \\ &\quad \times \sin(\omega t - \pi/4). \end{aligned} \quad (9.27)$$

Отсюда видно, что в данном случае сдвиг фаз составляет $\pi/4$ (45°). Такой сдвиг соответствует электрической схеме, изображенной на рис. 9.15, б с активным сопротивлением R_w и емкостью C_w , для которых $X_w = R_w$ и, следовательно, $\operatorname{tg} \alpha = 1$ и $Z_w = \sqrt{2} R_w$ (для данного случая безразлично, соединены ли емкость и сопротивление параллельно или последовательно). Как вытекает из уравнения (9.27),

$$R_w = X_w = A_w/\sqrt{\omega} \quad \text{и} \quad C_w = 1/A_w \sqrt{\omega}, \quad (9.28)$$

где $A_w \equiv (RT/n^2 F^2) [1/c_{V,Ox} \sqrt{D_{Ox}} + 1/c_{V,Red} \sqrt{D_{Red}}]$ (Ом·м²·с^{-1/2}).

Импеданс Z_w с составляющими R_w и C_w получил название диффузионного импеданса Варбурга, а константа A_w — константы Варбурга. В схемах замещения для электрохимических реакций импеданс Варбурга изображают знаком W .

В импедансе Варбурга параметры R_w и C_w не постоянны, а зависят от частоты, подчиняясь уравнению (9.28). На рис. 9.16, б представлен пример кривой зависимости значений R_s и X_s от $f^{-1/2}$ ($A_w/S = 10$ Ом/с^{1/2}, $R_\phi = 0$, остальные параметры как выше). В данных координатах кривые, согласно уравнению (9.28), прямолинейны и параллельны друг другу. Прямая для X_s проходит через начало координат; прямая для R_s сдвинута вверх, так как в измеряемое значение R_s , кроме R_w , входит еще не зависящее от частоты сопротивление электролита $R_{эл}$.

Если использовать координаты X_s , R_s , то в рассматриваемом случае годограф имеет вид прямой линии, расположенной под углом 45° и отсекающей на оси абсцисс отрезок, который соответствует сопротивлению $R_{эл}$ (рис. 9.17, б).

9.4.4. Импеданс при более сложных реакциях

Для не полностью необратимых (или не полностью обратимых) реакций необходимо учитывать как кинетические факторы, например поляризационное сопротивление R_ϕ , так и концентрационные изменения — импеданс Варбурга. Простейшая схема замещения для этого случая изображена на рис. 9.15, в. На рис. 9.17, в представлен пример годографа для такой схемы ($A_w/S = 10$ Ом/с^{1/2}, $R_\phi = 1$ Ом, остальные параметры как выше). Как видно, характер кривой меняется с изменением частоты. При высоких частотах (малой длительности полупериодов) относительные концентрационные изменения незначительны и поведение электродов определяется главным образом кинетикой реакции: на кривой в координатах X_s , R_s появляется характерный для этого случая отрезок полуокружности. При уменьшении ча-

стоты тока растет вклад концентрационных изменений и ниже определенной частоты появляется линейный участок, соответствующий импедансу Варбурга и свидетельствующий о замедленности диффузионных процессов.

Во многих случаях кривые имеют еще более сложный вид и их теоретическая интерпретация затруднительна. Часто ограничиваются качественной оценкой кривой в координатах $X_s - R_s$ и выделением на ней участков с кинетическими полуокружностями или с диффузионными прямыми.

9.5. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

9.5.1. Ртутный капающий электрод

В лабораторной практике для электрохимических измерений часто применяют ртутный капающий электрод (р.к.э.), устроенный следующим образом (рис. 9.18). Под давлением столба ртути высотой h из стеклянного капилляра К с постоянной объемной скоростью ω вытекает ртуть. Образующаяся на конце капилляра капля растет и через время t_k после начала образования, достигнув определенной массы, отрывается. После отрыва начинается образование и рост следующей капли и т. д. Висящую растущую каплю применяют в качестве электрода. Обычно используют потенциостатическую схему, т. е. во время жизни капли сохраняют ее потенциал постоянным.

Если каплю условно считать сферической и пренебречь влиянием «шейки», то радиус r_k и площадь поверхности S капли в момент времени t могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} r_k &= (3/4\pi)^{1/3} \omega^{1/3} t^{1/3} = 0,620 \omega^{1/3} t^{1/3}, \\ S &= (36\pi)^{1/3} \omega^{2/3} t^{2/3} = 4,836 \omega^{2/3} t^{2/3}. \end{aligned} \quad (9.29)$$

Скорость ω можно изменить путем изменения высоты столба ртути. Период капания t_k иногда задают с помощью молоточка с электрическим приводом, который в нужный момент (до естественного отрыва капли под действием силы тяжести) постукивает по капилляру. Типичное значение скорости ω в обычно используемых установках составляет $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ (2 мг

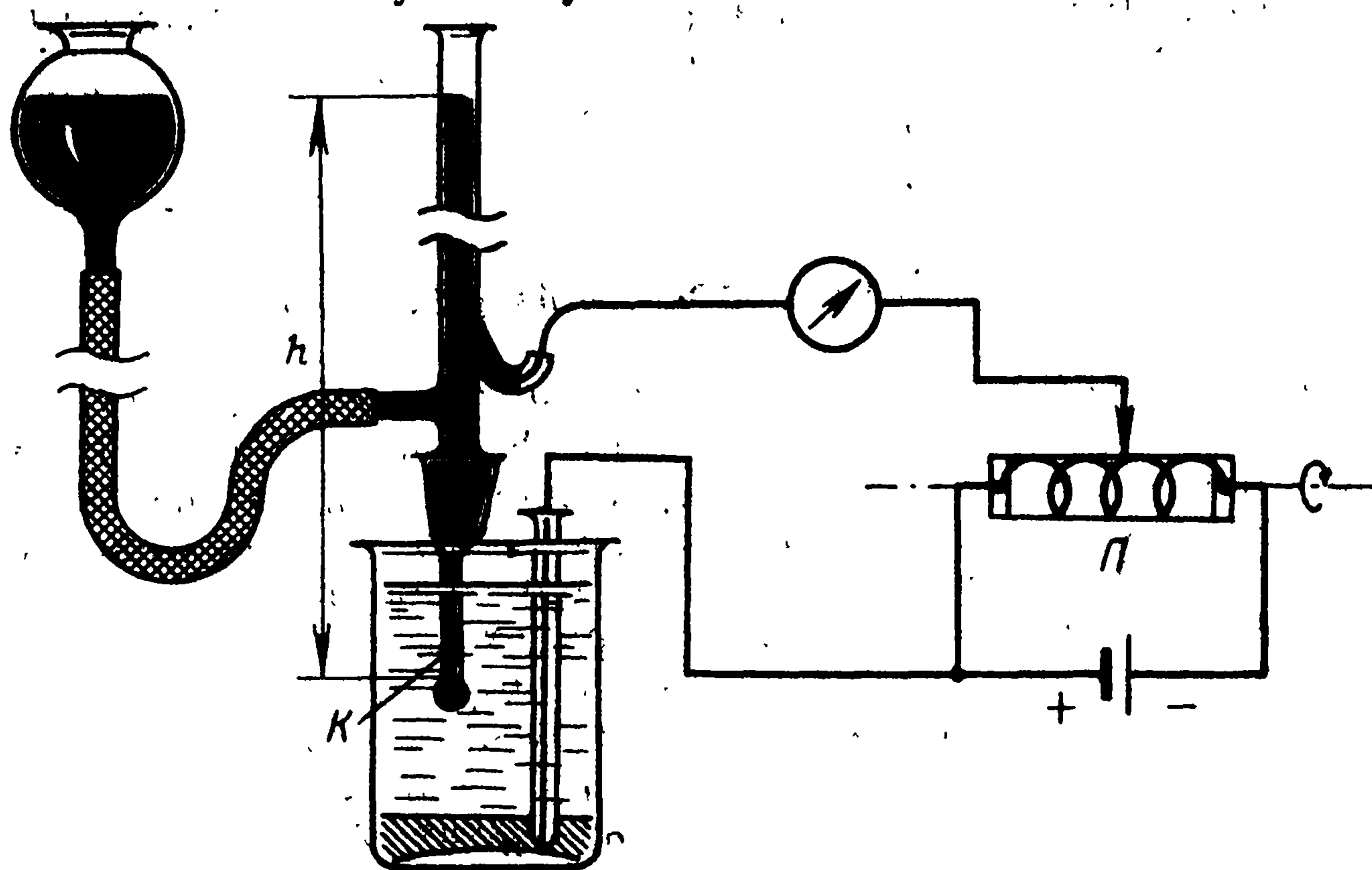


Рис. 9.18. Ртутный капающий электрод

ртути в секунду), а периода капания — 3 с. Таким образом, радиус капли в момент отрыва составляет около 0,5 мм, а площадь ее поверхности около 3 мм².

При отрыве капли раствор электролита перемешивается, и диффузионные процессы на каждой новой капле начинаются заново. Как вытекает из уравнения (7.16), толщина диффузионного слоя δ за время жизни капли остается меньше радиуса капли, поэтому диффузионные процессы на р.к.э. нестационарны.

Поверхность растущей капли распространяется в сторону электролита с линейной скоростью

$$v \equiv dr_K/dt = (\omega/36\pi)^{1/3} t^{-2/3} = \omega/4\pi r_K^2. \quad (9.30)$$

Расширяясь, капля отодвигает близлежащий слой раствора. Это движение передается на другие более отдаленные слои. Поскольку объем шаровых оболочек, занимаемых этими слоями, увеличивается по мере увеличения расстояния r (от центра шара), то линейная скорость их перемещения уменьшается. Для точки A на расстоянии r_A скорость относительно неподвижного начала координат составляет $\omega/4\pi r_A^2$. Следовательно, жидкость в этой точке перемещается навстречу растущей капле с относительной линейной скоростью

$$v = (\omega/4\pi) [1/r_K^2 - 1/r_A^2]. \quad (9.31)$$

Отсюда вытекает, что имеет место конвективное движение жидкости в сторону поверхности электрода. Хотя по мере приближения к поверхности его скорость уменьшается и в итоге падает до нуля, оно оказывает влияние на диффузионный перенос. Задача расчета конвективной диффузии к растущей капле была решена Д. Ильковичем в 1934 г. с использованием некоторых упрощающих допущений. Из расчета следует, что в потенциостатических условиях

$$J_j = -\sqrt{7/3} (D_j/\pi t)^{1/2} \Delta c_j, \quad (9.32)$$

т. е. плотность потока диффузии под влиянием конвекции увеличивается в $\sqrt{7/3} = 1,53$ раза по сравнению с плотностью нестационарного потока диффузии в отсутствие конвекции [ср. уравнение (7.15)].

Из-за непрерывного обновления и роста поверхности р.к.э. к ней постоянно должны подводиться заряды для образования д.э.с., соответствующего заданному потенциалу E . Заряд каждой обкладки д.э.с. $Q_{дс}$ зависит от разности потенциалов ψ_0 между обкладками (этот параметр будет уточнен в разд. 12.5). По уравнению (2.6) $Q_{дс} = SC\psi_0$ (где C — удельная емкость д.э.с.). Таким образом, независимо от возможного протекания электрохимических реакций, через электрод постоянно проходит ток заряжения $I_{зар}$:

$$I_{зар} = (dS/dt) C\psi_0 = 3,224\omega^{2/3} t^{-1/3} C\psi_0. \quad (9.33)$$

В зависимости от знака ψ_0 ток заряжения либо положителен, либо отрицателен. Он легко может быть измерен в раство-

рах, в которых не протекают электрохимические реакции и, следовательно, нет фарадеевского тока.

Таким образом, условия работы р.к.э. нестационарны, поскольку поверхность капли растет и перемещается, диффузия нестационарна, протекает нефарадеевский ток. Ток, проходящий через электрод, изменяется от минимального значения в момент зарождения капли до максимального в момент отрыва. Однако после отрыва каждой капли процессы в точности повторяются, т. е. усредненные за время жизни капли значения всех параметров стабильны во времени. Поэтому р.к.э. часто используют как квазистационарный электрод, оперируя усредненными параметрами.

Усредненная площадь поверхности электрода определяется выражением

$$\bar{S} = (1/t_K) \int_0^{t_K} S(t) dt = 2,902 \omega^{2/3} t_K^{2/3}, \quad (9.34)$$

а усредненный ток заряжения уравнением

$$\bar{I}_{\text{зар}} = (1/t_K) \int_0^{t_K} I_{\text{зар}}(t) dt = 4,836 \omega^{2/3} t_K^{-1/3} C \psi_0. \quad (9.35)$$

В случае протекания электрохимической реакции фарадеевский ток $I_{\text{ф}}$ (как мгновенный, так и усредненный) может быть найден по разности измеряемого тока $I_{\text{изм}}$ и тока заряжения: $I_{\text{ф}} = I_{\text{изм}} - I_{\text{зар}}$ (индекс ф для фарадеевского тока далее будет опущен).

Мгновенный фарадеевский ток $I(t)$, проходящий через электрод в момент времени t , равен $i(t) S(t)$, а усредненный ток

$$\bar{I} = (1/t_K) \int_0^{t_K} i(t) S(t) dt. \quad (9.36)$$

В чисто диффузионном режиме работы плотность тока i , которая связана с плотностью потока диффузии соотношением $|i| = (n/\bar{v}_j) F J_j$, определяется уравнением (9.32). Подставляя в уравнение (9.36) выражения для $i(t)$ и $S(t)$ и интегрируя, получаем

$$|\bar{I}| = -3,572 (n/\bar{v}_j) F D^{1/2} \omega^{2/3} t_K^{1/6} \Delta c_j \quad (9.37)$$

(уравнение Ильковича).

В другом предельном случае чисто кинетического режима реакции плотность тока i при заданном потенциале E постоян-

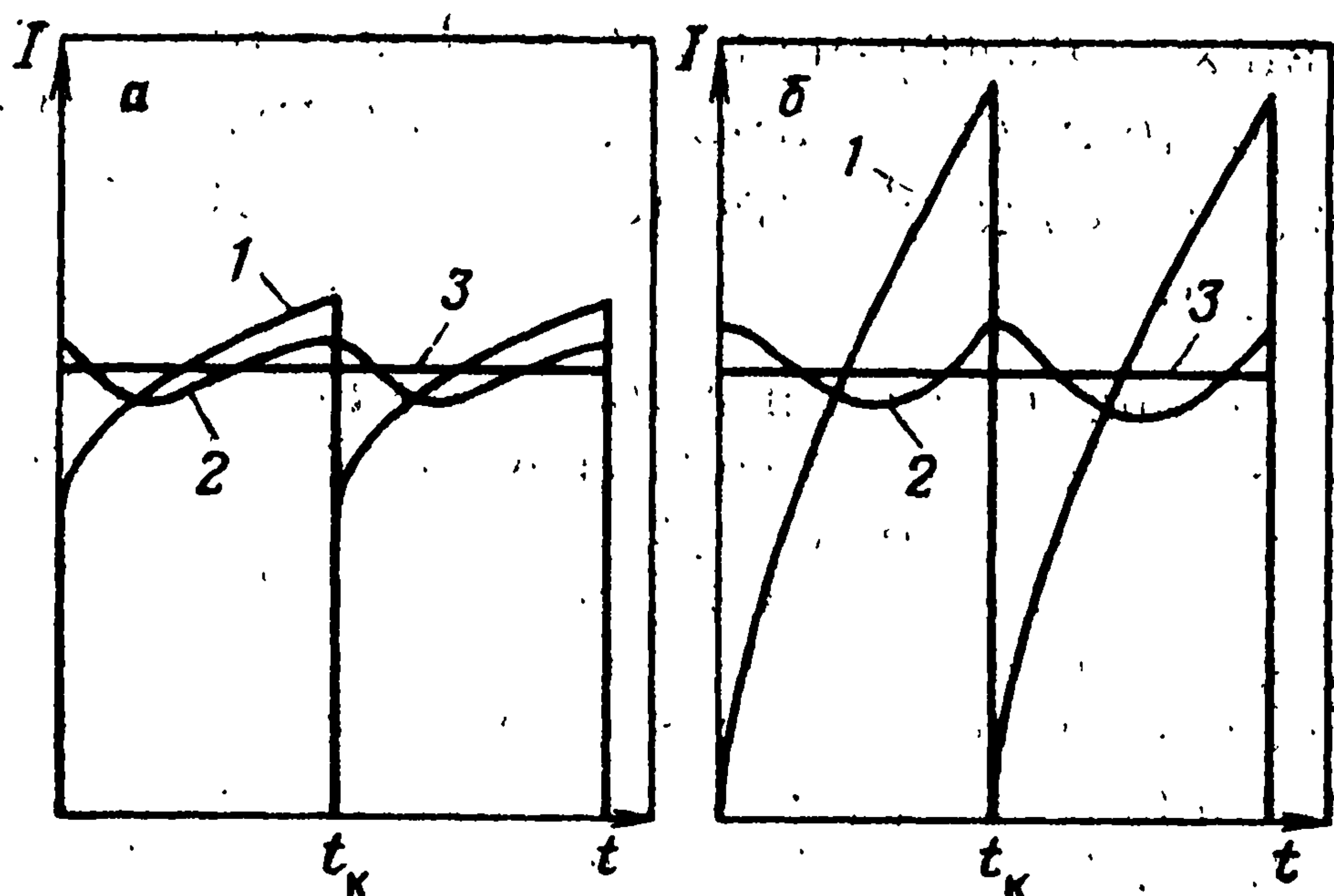


Рис. 9.19. Изменение тока во времени при росте и отрыве ртутной капли при диффузионном (а) и кинетическом (б) режимах работы:

1 — истинного тока; 2 — измеряемого с помощью инерционного прибора; 3 — усредненного

на, и выражение для усредненного тока принимает вид

$$\bar{I} = i\bar{S} = 2,902i\omega^{2/3}t_k^{2/3}. \quad (9.38)$$

На рис. 9.19 изображены зависимости мгновенного тока от времени жизни капли для разных режимов работы, а также соответствующие значения усредненных токов. Обычно для регистрации тока используют достаточно инерционные приборы, которые фиксируют только усредненный ток или незначительные колебания тока.

Преимуществом р. к. э. является постоянное его обновление, т. е. отсутствие накопления примесей на поверхности и в глубине электрода и отсюда хорошая воспроизводимость измерений. Другое преимущество — высокие значения усредненных констант нестационарной диффузии $\bar{\kappa}_j$, определяемых выражением

$$\bar{\kappa}_j = (\bar{I}/\bar{S}) [\bar{v}_j/(nF\Delta c_j)].$$

Значения этих констант примерно в 10 раз выше значений констант стационарной диффузии κ_j на сферическом электроде того же радиуса, что у р. к. э. в момент отрыва капли [ср. уравнение (7.26)].

9.5.2. Классический полярографический метод

Первый вариант полярографического метода был предложен чешским ученым Я. Гейровским в 1922 г. и заключался в проведении квазистационарных поляризационных измерений на р. к. э. в потенциодинамических условиях с медленной линейной разверткой потенциала ($v \geq 1-20$ мВ/с). Специальные приборы — полярографы обеспечивают автоматическую запись полу-

чаемых I, E -кривых — полярограмм. Этот вид измерений был широко распространен особенно для аналитических целей. За разработку этого метода Гейровский в 1959 г. был удостоен Нобелевской премии.

В классическом варианте используется двухэлектродная ячейка с р.к.э. и с ртутным вс.э. на дне ячейки (см. рис. 9.18). Ртутный вс.э. большой поверхности практически не поляризуется. Ток, проходящий через р.к.э., мал и не создает заметного омического падения потенциала в растворе. Поэтому для изменения потенциала р.к.э. на $|\Delta E|$ достаточно изменить приложенное к ячейке внешнее напряжение $E_{\text{вн}}$ на такое же значение $|\Delta E_{\text{вн}}|$. При этом во время измерения фиксируют не I, E -кривую, а I, e -кривую.

Для поляризации применяют простейшую гальваностатическую схему с низким сопротивлением внешней цепи (рис. 9.18). Напряжение источника тока устанавливают и изменяют с помощью низкоомного потенциометрического устройства П. Обычно это устройство имеет вид проволоки, намотанной в виде 10—20 витков на вращающемся барабане; средняя контактная головка не вращается, а перемещается по направляющей, параллельной оси барабана. При вращении барабана подвижной контакт перемещается вдоль проволоки, что приводит к плавному изменению напряжения $E_{\text{вн}}$. Линейная развертка напряжения достигается равномерным вращением барабана небольшой скоростью.

Во время измерений потенциал р.к.э. сдвигают в отрицательную сторону от потенциала вс.э. (в противном случае начался бы процесс анодного растворения ртути); при этом на нем проходит катодный ток и протекают катодные реакции разряда ионов металлов или восстановления других соединений.

Реакции разряда катионов металлов на ртути с образованием соответствующих амальгам в большинстве случаев обратимы. Равновесный потенциал амальгамного электрода определяется уравнением типа (3.42). При прохождении катодного тока начинается концентрационная поляризация: в поверхностном слое ртути накапливается металл, образующий амальгаму, а в поверхностном слое раствора концентрация ионов этого металла уменьшается. Форма поляризационной кривой определяется уравнением (6.48) (объемная концентрация амальгамы равна нулю). Она имеет вид типичной волны — «полярографической волны» (см. рис. 6.5, кривая 3).

На рис. 9.20 изображена полярограмма, полученная в растворе $1 \cdot 10^{-3} \text{ M PbCl}_2 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M CdCl}_2 + 1 \text{ M KCl}$ (кривая 1), а также кривая 2 для тока заряжения, измеренная в растворе фона — 1 M KCl . Полярографическая кривая за вычетом тока заряжения (кривая 3) соответствует фарадеевскому току реакции. Практически кривую для фарадеевского тока строят, не измеряя каждый раз кривую заряжения в растворе фона, а считая, что она является прямолинейным продолжением начального участка AB полярограммы.

Первая волна (участок $B CD$) соответствует разряду ионов свинца с образованием амальгамы свинца. На предельный ток этой реакции в области второй волны (участок DEF) накладывается ток разряда ионов кадмия. При еще более отрицатель-

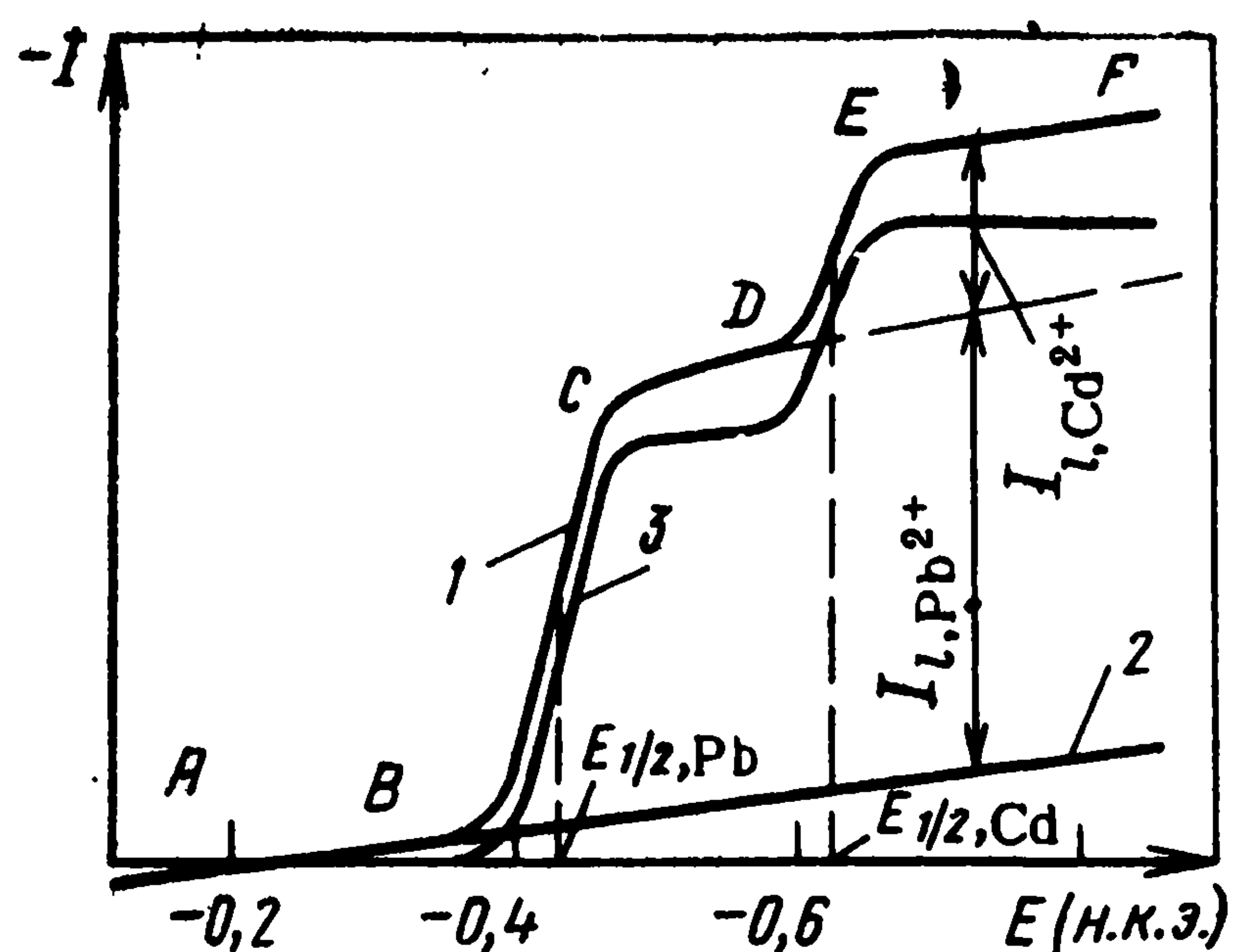


Рис. 9.20. Полярограмма, измеренная в растворе $1 \cdot 10^{-3} \text{ M PbCl}_2 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M CdCl}_2 + 1 \text{ M KCl}$

ных потенциалах (правее точки F) начинается разряд ионов фонового электролита — ионов щелочного металла или водорода.

Характерными параметрами каждой волны являются значение потенциала полуволны $E_{1/2}$, который определяется уравнением (6.45), и «высота» волны [значение предельного диффузионного тока $I_{l,ox}$, которое определяется уравнением Ильковича (9.37) при значении $c_{s,i}=0$]. Значение $E_{1/2}$ зависит от природы разряжающего иона и может служить для его идентификации. По значению предельного тока можно определить концентрацию реагирующего иона в растворе.

Таким образом, полярографический метод дает возможность качественного и количественного анализа различных примесей в растворе, в том числе при совместном их присутствии.

Если электродная реакция на р.к.э. необратима (в частности, в случае многих редокс-реакций), форма кривой определяется кинетической закономерностью для смешанного режима — уравнением (6.63). Это уравнение аналогично уравнению (6.48) и получающаяся кривая тоже имеет вид полярографической волны. При этом потенциал полуволны равен значению константы A , т. е. определяется уже не природой компонентов, участвующих в реакции (их стандартным равновесным потенциалом), а кинетическими параметрами реакции. Кроме того, в случае необратимой реакции наклон волны в средней части [который определяется коэффициентом $(RT/\beta_m F)^{-1}$] меньше, чем в случае обратимой реакции [коэффициент $(RT/nF)^{-1}$]. Отсюда видно, что полярографический метод может быть использован также и для определения кинетических параметров электрохимических реакций.

Результаты полярографических измерений иногда искажаются появлением так называемых полярографических максимумов — резким (в несколько десятков раз) превышением тока на отдельных участках I, E -кривых над предельным диффузионным током. Существует ряд причин возникновения этих максимумов.

Полярографические максимумы I рода возникают в разбавленных растворах и вызываются неравномерным распределением потенциала вдоль электрода. Это приводит к различию значений избыточной поверхностной энергии на разных участках поверхности и отсюда к тангенциальным движениям жидкой поверхности ртути — сокращению участков с высокой из-

быточной поверхностной энергией за счет расширения участков с низким значением этого параметра. В результате этих движений резко увеличивается конвективная диффузия реагентов к поверхности. Эти максимумы образуются только на некотором удалении от потенциала нулевого заряда и обычно имеют вид узких высоких пиков тока.

Максимумы II рода, наоборот, наблюдаются чаще в концентрированных растворах. Они охватывают более широкую область потенциалов, но меньше по высоте. Максимальная высота достигается вблизи точки нулевого заряда. Причина их возникновения — тангенциальные движения поверхности ртутной капли, вызванные вытеканием ртути из капилляра: ртуть движется вниз по внутреннему объему капли и потом поднимается вдоль ее поверхности.

Полярографические максимумы обоих родов могут быть устранены путем добавления в раствор поверхностно-активных органических веществ. Изменение адсорбции этих веществ, возникающее при тангенциальных движениях поверхности, оказывает резко тормозящее действие на эти движения.

Ртутный капающий электрод, наряду с достоинствами, имеет и недостатки. В частности, его нельзя использовать при потенциалах положительнее равновесного потенциала ртути в данном растворе, поэтому он непригоден для изучения большинства анодных реакций. Работа с р.к.э. неудобна, например, в полевых условиях. Вследствие этого во многих случаях для полярографических измерений используют твердые электроды. При этом должны быть подобраны такие условия, когда можно количественно учитывать диффузию вещества в растворе, с тем, чтобы по значению предельного тока рассчитывать концентрации. Это можно сделать в двух случаях: при использовании микроэлектродов [на которых довольно быстро устанавливается стационарное состояние, см. уравнение (7.27)] или вращающихся дисковых электродов. Эти электроды пригодны для измерений как в классическом полярографическом варианте, так и в различных новых вариантах. Следует отметить, что в настоящее время термин «полярография» применяют только для измерений с р.к.э., измерения с другими видами электродов называют вольтамперометрическими (см. гл. 20).

Раздел II

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Глава 10

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Водные растворы кислот, оснований и солей — наиболее широко применяемый и наиболее изученный класс ионных проводников. Хотя в последнее время возросла роль и других видов ионных проводников, водные растворы по-прежнему занимают господствующее положение. Значение водных растворов выходит далеко за пределы собственно электрохимии; они встречаются практически во всех сферах деятельности человека. Исключительная роль водных растворов (внутриклеточной жидкости) в биологических и физиологических процессах в живой природе.

Водные растворы электролитов более столетия были предметом пристального изучения. Предпринимались многочисленные попытки построения теорий, позволяющих связать общие свойства растворов с их внутренней структурой, предсказать еще неизвестные свойства. Современные теории растворов электролитов теснейшим образом связаны со многими разделами физики и химии. Учение о растворах электролитов — большой раздел электрохимии, который часто рассматривают как самостоятельную научную дисциплину.

10.1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Электропроводность воды зависит от степени ее очистки. Теоретическое значение этого параметра при 20—25 °С составляет $3,8 \cdot 10^{-6}$ См/м. Наиболее чистая вода со значением $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-6}$ См/м была получена Ф. Кольраушем в 1894 г. в результате 42-кратной вакуумной перегонки в специальной аппаратуре. Электропроводность обычной дистиллированной воды вследствие поглощения ею CO_2 из атмосферы и образования ионов H^+ и HCO_3^- равна $(80 \div 100) \cdot 10^{-6}$ См/м (так называемая равновесная вода).

Длина связи О—Н в молекуле воды составляет 0,096 нм, угол между двумя связями — около 105° (рис. 10.1). Эффективный радиус молекул воды равен 0,138 нм. Молекула имеет дипольный характер — отрицательный заряд расположен ближе к кислороду, а положительный — ближе к водороду. Дипольный момент $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет $6,2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,87 Д). Относительная диэлектрическая проницаемость воды при 25 °С равна 78,5.

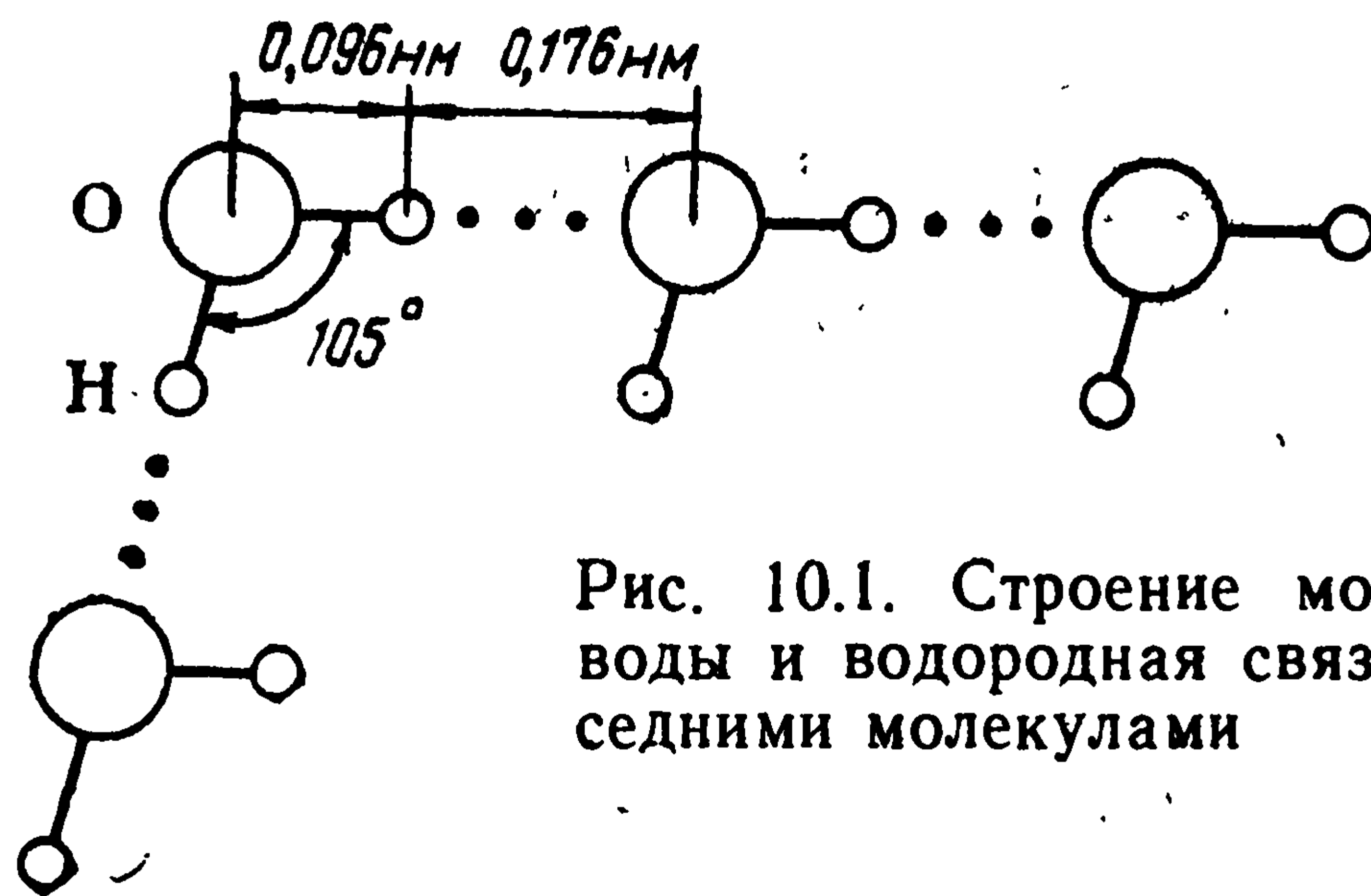


Рис. 10.1. Строение молекулы воды и водородная связь с соседними молекулами

Характерная особенность молекул воды — склонность к образованию водородных связей: атом водорода может взаимодействовать с атомом кислорода соседней молекулы и таким образом связывать две молекулы воды. Водородная связь направленная: два атома кислорода и связывающий их водород располагаются вдоль прямой линии (см. рис. 10.1). С помощью водородных связей одновременно могут связываться много молекул. Энергия водородной связи невелика — около 20 кДж/моль поэтому связи во времени неустойчивы, и молекулы постоянно расходятся и образуют новые комбинации.

Если бы молекулы воды образовали плотно упакованную кристаллическую решетку, то с учетом указанного радиуса молекулы воды плотность твердого льда была бы почти в два раза больше, чем на самом деле. Это означает, что молекулы воды расположены довольно неплотно с промежутками (пустотами) между ними. Рентгеноструктурный анализ показывает, что в кристаллической решетке льда каждый атом кислорода из-за геометрической направленности водородных связей окружен в первой сфере четырьмя такими же атомами, расположенными по вершинам тетраэдра. Между каждой парой атомов кислорода располагается атом водорода, осуществляющий водородную связь. В результате образуется ажурная гексагональная кристаллическая решетка (типа тридимита), в которой имеются сравнительно большие пустоты с диаметром 0,52—0,69 нм (рис. 10.2).

Строение жидкой воды еще не выяснено до конца. Рентгеноструктурные исследования указывают на то, что сохраняется большая доля водородных связей и образуются отдельные обрывки решетки тридимитной структуры («айсберги»). В результате теплового движения эти фрагменты все время распадаются, перегруппировываются и вновь образуются («мерцающие кластеры»). Часть молекул, которые в данный момент не участвуют в водородных связях, располагаются в пустотах решетки. Этим объясняется большая плотность жидкой воды по сравнению со льдом. Относительная доля связанных молекул падает с ростом температуры. Разрушение каркасной структуры или изменение ее строения связано с необходимостью затраты некоторой энергии — энергии реорганизации воды.

10.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

При образовании раствора энергия Гиббса системы всегда уменьшается, т. е. образование раствора — самопроизвольный процесс. Энтальпия при растворении может меняться в любую сторону и теплота растворения $\bar{q}_p = -\Delta H$ может быть как положительной, так и отрицательной. Изменение энтальпии зависит от концентрации раствора. Различают первую теплоту раство-

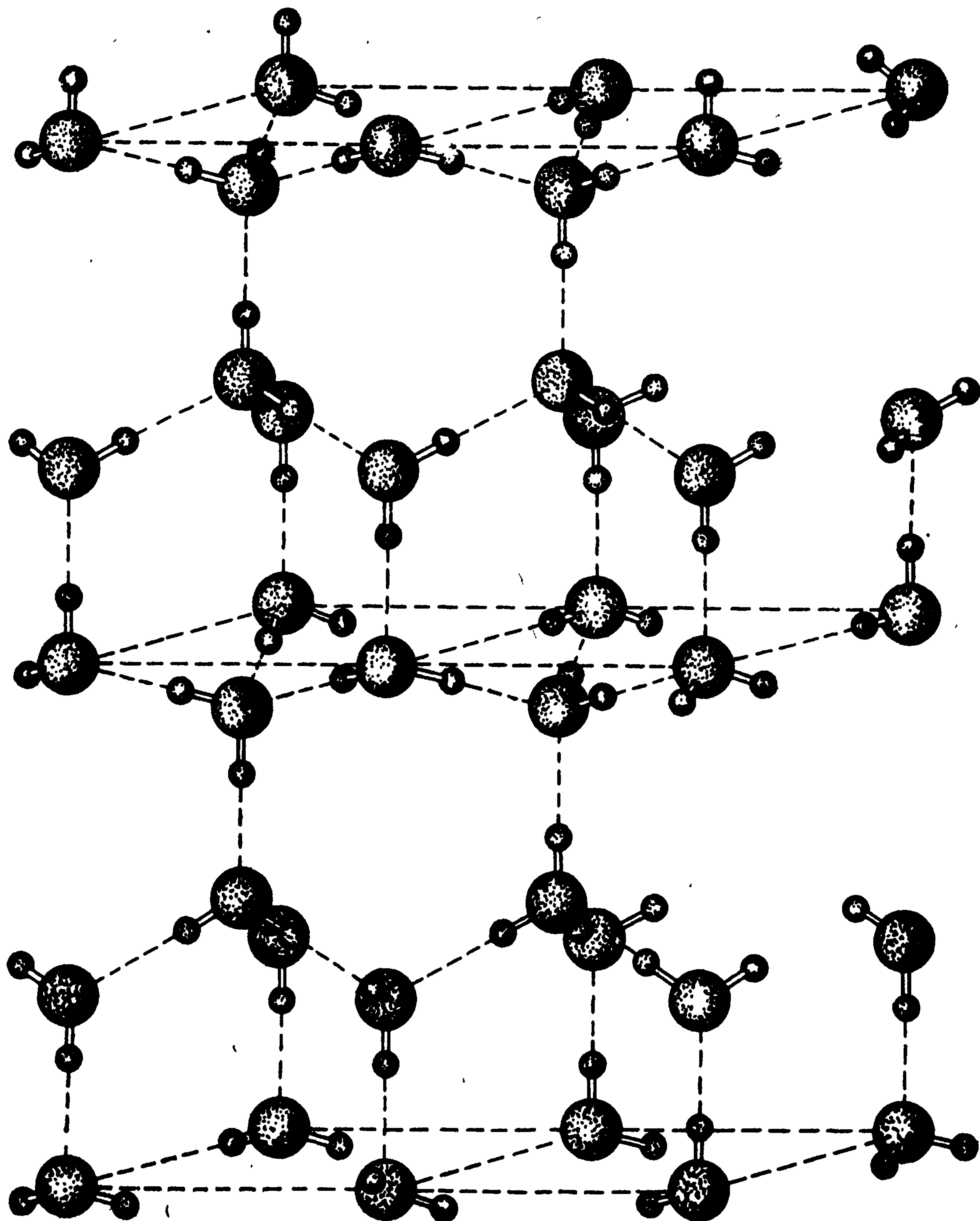


Рис. 10.2. Кристаллическая решетка льда

рения, выделяющуюся при растворении первых порций добавки с образованием предельно разбавленного раствора (в пересчете на один моль добавки), и теплоту образования раствора заданной концентрации: разность этих параметров представляет собой теплоту разбавления раствора.

Для развития теории растворов большое значение имело изучение так называемых коллигативных свойств растворов, обнаруженных в 70—80-х годах прошлого века французом Ф. Раулем, голландцем Я. Вант-Гоффом и др. Коллигативными называют такие свойства, которые зависят только от концентрации растворенных веществ, но не от химической природы. Таких свойств три.

1. Осмотическое давление растворителя. В общем виде термодинамическое уравнение для осмотического давления Π растворителя в растворе имеет вид

$$\Pi = -(RT/\bar{V}_0) \ln a_0, \quad (10.1)$$

где \bar{V}_0 — парциальный молярный объем растворителя.

В идеальных растворах активность растворителя a_0 равна его мольной доле Z_0 . По определению, параметр Z_0 можно заменить на $(1-Z_k)$, где Z_k — мольная доля растворенного вещества k . Если раствор достаточно разбавлен, можно разложить логарифмический множитель в ряд и ограничиться первым членом ряда: $\ln(1-Z_k) \approx -Z_k$. В разбавленном растворе $Z_k = n_k/(n_0+n_k) \approx n_k/n_0$. Парциальный объем растворителя практически может быть принят равным удельному объему раствора, так что $n_k/n_0 V_0 \approx c_k$. Отсюда получаем для разбавленного идеального раствора

$$\Pi = RTc_k \text{ (уравнение Вант-Гоффа).} \quad (10.2)$$

2. Относительное снижение давления паров растворителя. Равновесное давление паров растворителя над раствором пропорционально его активности: $p_0 = a_0 p_0^\circ$ (где p_0° — давление паров чистого растворителя). Для идеального раствора при замене a_0 на $(1-Z_k)$ имеем

$$(p_0^\circ - p_0)/p_0^\circ = Z_k \approx M_0 m_k \text{ (закон Рауля).} \quad (10.3)$$

3. Повышение температуры кипения или снижение температуры замедления растворителя. Изменение температур указанных фазовых переходов в определенных пределах подчиняется уравнению

$$\pm \Delta T = -(RT^2/\bar{q}_\Phi) \ln a_0, \quad (10.4)$$

где \bar{q}_Φ — теплота (мольная) соответствующего фазового перехода.

Для идеального разбавленного раствора получаем

$$\pm \Delta T = (RT^2/\bar{q}_\Phi) Z_k \approx (RT^2/\bar{q}_\Phi) M_0 m_k. \quad (10.5)$$

Из этих уравнений следует, что в идеальных растворах указанные эффекты зависят не от природы растворенного вещества, а только от его концентрации. В разбавленных растворах неэлектролитов (примерно до 10^{-2} М) эти соотношения соблюдаются с большой точностью. Примечательно, что уравнение (10.2) как по виду, так и по количественному значению константы R полностью совпадает с уравнением состояния идеального газа. Это и привело к перенесению понятия об идеальности системы от газов к растворам. Как и в идеальном газе, в идеальном растворе нет никаких химических или других взаимодействий частиц растворенного вещества между собой.

В отличие от свойств растворов неэлектролитов, коллигативные свойства даже очень разбавленных растворов электролитов, которые по всем остальным проявлениям можно считать идеальными, значительно отклоняются от значений, выражаемых приведенными уравнениями (аномальные коллигативные свойства).

Термодинамические свойства реальных растворов можно охарактеризовать значениями коэффициента активности растворителя — в неидеальных системах они отклоняются от единицы. Однако этот параметр не очень удобен, так как часто даже при большом нарушении идеального состояния раствора степень его отклонения от единицы незначительна. В 1909 г. Н. К. Бьеррум для описания свойств реальных растворов ввел другой термодинамический параметр — осмотический коэффициент растворителя.

Реальный осмотический коэффициент растворителя g (безразмерный параметр) определяется выражением

$$\mu_0 \equiv \mu_0^\circ + gRT \ln Z_0. \quad (10.6)$$

Проведя некоторые преобразования (аналогичные приведенным выше), получаем для разбавленных растворов

$$\mu_0 = \mu_0^\circ - gRT M_0 m_k. \quad (10.7)$$

Практический (моляльный) осмотический коэффициент растворителя Φ (безразмерный) для любых концентраций определяется выражением

$$\mu_0 \equiv \mu_0^\circ - \Phi RT M_0 m_k. \quad (10.8)$$

В разбавленных растворах числовые значения параметров Φ и g совпадают (в частности, в идеальных растворах $g = \Phi = 1$).

Сопоставление уравнений (3.19), (10.6) и (10.8) показывает, что между параметрами существует связь

$$\ln a_0 = \ln f_0 Z_0 = g \ln Z_0 = -\Phi M_0 m_k = (\mu_0^\circ - \mu_0)/RT. \quad (10.9)$$

10.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

10.3.1. Ранние представления

Первые гипотезы для объяснения двух основных известных в то время особенностей растворов электролитов: наличие электропроводности и возможность протекания химических реакций на электродах при прохождении тока были предложены еще в начале XIX в.

Первая теория была создана в 1805 г. литовским физиком Ф. Гротгусом, который ввел представление о дипольном характере молекул воды. Согласно его гипотезе, в электрическом поле молекулы воды ориентируются и располагаются в виде цепочек (рис. 10.3). Молекулы концевых звеньев цепочек, контактирующие с электродами, разлагаются с выделением водорода или соответственно кислорода. Остатки распавшихся молекул соединяются с остатками соседних молекул. Образовавшиеся новые молекулы поворотом на 180° опять ориентируются в поле, после чего весь процесс повторяется. Таким образом, наблюдается эстафетная передача частиц — разряжающиеся на каком-то этапе атомы Н или О передаются из объема раствора на поверхность электрода через цепочку молекул воды.

Четкое представление о существовании в растворе самостоятельных заряженных частиц (атомов или атомных группировок) сформулировал в 1833 г. М. Фарадей. Он ввел новые, ныне принятые термины: «ион» (от греч. скиталец), «анион», «катион» и др. Фарадей впервые указал на то, что перемещение ионов одновременно обеспечивает перенос как электричества (зарядов), так и реагирующего на электроде вещества. Однако он считал, что ионы образуются из незаряженных молекул только при наличии электрического поля; отсюда возник термин «электролит» — разлагаемый электричеством.

Первые представления о возможности самопроизвольного (без действия электрического поля) образования ионов появились в 50-х годах прошлого века. Р. Клаузиус в 1857 г. допускал возможность

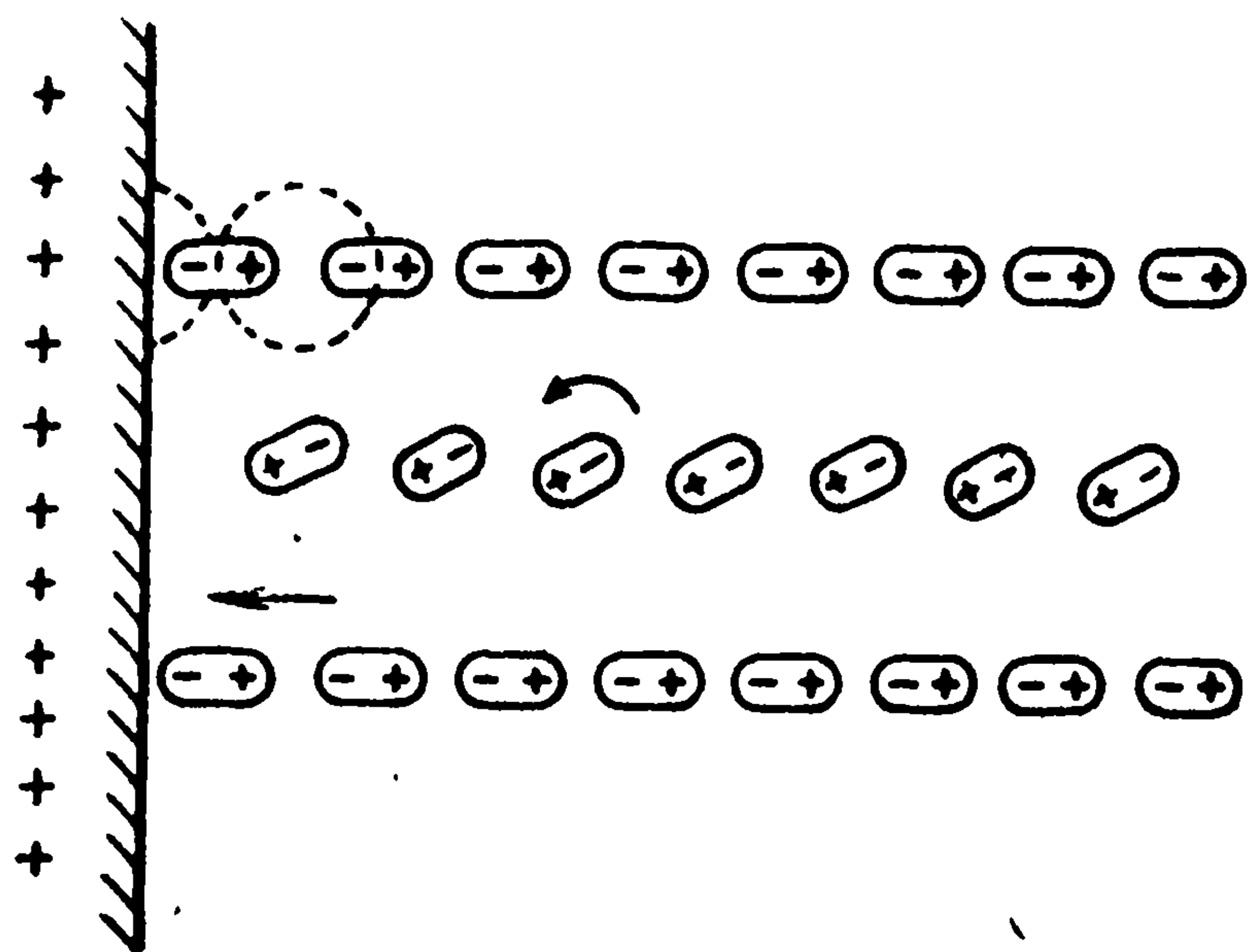


Рис. 10.3. Модель Гротгуса для электропроводности водных растворов

самопроизвольного образования ионов при соударениях молекул растворенного вещества, но считал время их жизни очень малым, а долю их в общем количестве молекул незначительной.

10.3.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Теория, близкая к современным представлениям, была разработана шведом Сванте Аррениусом. Первый вариант теории был изложен в его докторской диссертации в 1883 г., окончательный вариант — в классической работе, опубликованной в конце 1887 г. В ней нашли отражение опубликованные годом раньше предложения Я. Вант-Гоффа об использовании законов идеальных газов для осмотического давления в растворах. Было показано, что в отдельных случаях даже в очень разбавленных растворах наблюдаются аномально завышенные значения осмотического давления, которые нельзя приписать отклонению от идеальности. Для объяснения этого Вант-Гофф ввел в уравнение для осмотического давления таких растворов эмпирический поправочный коэффициент i , больший единицы, — так называемый изотонический коэффициент, или фактор Вант-Гоффа

$$\Pi = iRTc_k. \quad (10.10)$$

Экспериментально определяемые значения коэффициента i зависят от природы и концентрации растворенного вещества. В разбавленных растворах они иногда приближаются к целочисловым значениям 2–4.

Аррениус впервые обратил внимание на то, что наличие электропроводности и отклонение от нормальных значений коллигативных свойств всегда сопутствуют. Отсюда он сделал вывод, что они вызваны одной и той же причиной.

Основными положениями теории Аррениуса являются следующие.

1. В растворах электролитов имеет место самопроизвольная диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным. Степень диссоциации α для разных электролитов различна, что сказывается на количественных значениях молярной электропроводности Λ ; связь между этими параметрами имеет вид

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\circ. \quad (10.11)$$

где Λ° — предельное значение Λ при полной диссоциации.

2. Из-за диссоциации и увеличения общего числа частиц в растворе возрастают значения параметров коллигативных свойств. Эти значения пропорциональны общей концентрации c_0 частиц в растворе (ионов и недиссоциированных молекул), которая для бинарного электролита равна $[1 + \alpha(\tau_k - 1)]c_k$. Изотонический коэффициент i равен отношению c_0 к концентрации c_k , которая наблюдалась бы в отсутствие диссоциации

$$i = 1 + \alpha(\tau_k - 1) \quad \text{или} \quad \alpha = (i - 1)/(\tau_k - 1); \quad (10.12)$$

в случае полной диссоциации $\alpha = 1$ и $i = \tau_k$, т. е. изотонический коэффициент принимает целочисловое значение.

3. Для одного и того же растворенного электролита степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

Таким образом, в теории электролитической диссоциации в отличие от более ранних теорий впервые были сформулированы количественные критерии, которые могли быть проверены на опыте. Хорошее совпадение значений степени диссоциации, вычисленных по уравнениям (10.11) и (10.12) из независимых измерений двух разных свойств, было основным и весьма веским доводом в пользу этой теории и способствовало ее успеху (за ее разработку С. Аррениусу в 1903 г. была присуждена Нобелевская премия по химии).

Третье положение теории Аррениуса было дополнено в 1888 г. В. Оствальдом. Он ввел представление о наличии равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами



которое подчиняется закономерностям химических равновесий

$$[M^{z+}]^{\tau_+} [A^{z-}]^{\tau_-} / [M_{\tau+} A_{\tau-}] = K_{\text{дис}}, \quad (10.14)$$

где $K_{\text{дис}}$ — константа диссоциации, зависящая для данной системы (растворенное вещество и растворитель) только от температуры.

С использованием выражений для концентраций недиссоциированных молекул и ионов это уравнение можно также представить в виде

$$\alpha^2 \tau_+ \tau_- c_k / (1 - \alpha) = K_{\text{дис}}. \quad (10.15)$$

Отсюда следует для зависимости степени диссоциации от концентрации растворенного вещества

$$\alpha = (K_{\text{дис}} / 2\tau_+ \tau_- c_k) [\sqrt{1 + (4\tau_+ \tau_- c_k / K_{\text{дис}})} - 1], \quad (10.16)$$

т. е. чем выше концентрация, тем ниже значение α (рис. 10.4).

Подставляя значение α в уравнение (10.11), получаем зависимость Λ от концентрации:

$$\Lambda = (K_{\text{дис}} \Lambda^0 / 2\tau_+ \tau_- c_k) [\sqrt{1 + (4\tau_+ \tau_- c_k / K_{\text{дис}})} - 1]. \quad (10.17)$$

При малых концентрациях, когда $c_k \ll K_{\text{дис}} / 4\tau_+ \tau_-$ и значение α приближается к единице, зависимость (10.17) принимает вид (после разложения корня в ряд):

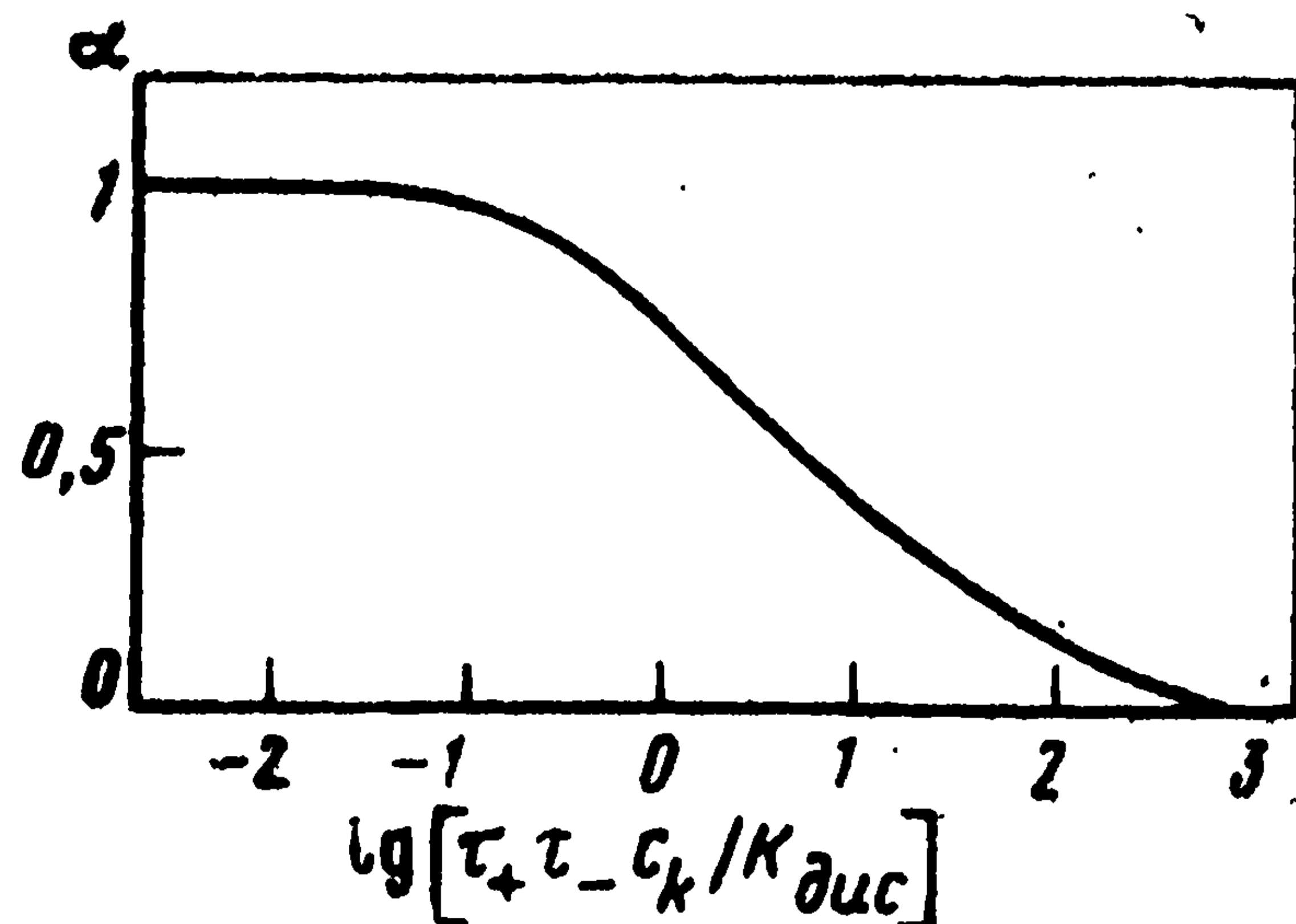
$$\Lambda = \Lambda^0 - (4\tau_+ \tau_- \Lambda^0 / K_{\text{дис}}) c_k. \quad (10.18)$$

При больших концентрациях, когда $c_k \gg K_{\text{дис}} / 4\tau_+ \tau_-$ и значение α очень мало, получаем соответственно

$$\Lambda = \Lambda^0 \sqrt{K_{\text{дис}} / \tau_+ \tau_- c_k}. \quad (10.19)$$

Зависимости, выражаемые уравнениями (10.15) — (10.19), получили название закона разведения В. Оствальда.

Рис. 10.4. Зависимость степени диссоциации 1—1-валентного электролита от концентрации раствора



Вскоре после создания теории электролитической диссоциации было показано, что существуют два типа соединений, которые могут диссоциировать при растворении в воде (или другом растворителе).

1. Соединения, образующие ионные кристаллы (например, NaCl). В них ионы существуют и до растворения, но из-за электростатического взаимодействия локализованы в узлах кристаллической решетки. В ионной решетке ковалентные связи между ионами практически отсутствуют. В ходе растворения она разрушается и ионы становятся подвижными (свободными). Такие вещества называют ионофорами.

2. Соединения, состоящие из молекул с ковалентной связью (например, HCl). Из них ионы образуются только при растворении в результате воздействия растворителя. Их называют ионогенами.

Введение понятия о степени диссоциации дало возможность классифицировать электролиты на сильные (в растворе значения α близки к единице) и слабые (значения α малы). Эта классификация несколько условна, так как, согласно уравнению (10.16), степень диссоциации зависит от концентрации раствора.

Экспериментальные данные показывают, что большинство солей, а также гидроксиды щелочных металлов — сильные электролиты. К сильным электролитам относятся и некоторые неорганические кислоты: HCl, HClO₄ и др. Слабыми электролитами являются органические кислоты, а также гидроксиды нещелочных металлов. Число электролитов промежуточного типа (со средними значениями α) невелико; к ним относятся, в частности, некоторые галогениды переходных металлов, например ZnCl₂, ZnI₂, CdCl₂ и др.

Теория электролитической диссоциации дала возможность наглядно сформулировать понятия кислоты и основания. По представлениям Аррениуса кислота — вещество, образующее при диссоциации ионы водорода, а основание — вещество, образующее ионы гидроксидов. Впоследствии эти понятия были расширены (см. разд. 10.9).

10.3.3. Дальнейшее развитие теории электролитической диссоциации

Несмотря на то что теория электролитической диссоциации позволяла качественно и количественно объяснить некоторые фундаментальные свойства растворов электролитов, она не сразу нашла всеобщее признание. Для

многих ученых непонятна была причина самопроизвольной диссоциации устойчивых соединений. Так, для разрыва связей в кристаллической решетке NaCl необходимо затратить энергию около 770 кДж/моль, а для разрыва связи H—Cl при образовании раствора соляной кислоты — около 430 кДж/моль. В то же время энергия тепловых движений этих соединений не превышает 10 кДж/моль. Невозможность объяснения этого несоответствия была слабым местом теории Аррениуса.

В 1865—1887 г. Д. И. Менделеев развивал другую, так называемую химическую теорию растворов. Согласно этой теории, процесс растворения — химическое взаимодействие растворенных веществ и растворителя; при растворении солей в водном растворе образуются растворенные гидраты, аналогичные твердым кристаллогидратам. В 1889 г. Менделеев выступил с критикой теории электролитической диссоциации Аррениуса. В свою очередь Аррениус не признавал существования гидратов в растворе.

В дальнейшем оказалось, что именно представления о гидратации ионов способны объяснить физическую сущность электролитической диссоциации. Энергия взаимодействия образующихся ионов с молекулами растворителя достаточна для разрушения кристаллической решетки ионофора или для разрыва химической связи ионогена (подробнее см. разд. 10.6). Впервые на значение гидратации ионов при диссоциации электролитов указал И. А. Каблуков в 1891 г.

Согласно современным взглядам, основные положения теории электролитической диссоциации правильны и сыграли исключительную роль в развитии учения о растворах. Однако в ней имеется и ряд недостатков. Количественные соотношения теории применимы для разбавленных растворов слабых электролитов (до 10^{-3} — 10^{-2} М). При более высоких концентрациях наблюдаются отклонения: значения α , вычисленные по уравнениям (10.11) и (10.12), не совпадают; константа диссоциации, вычисленная по уравнению (10.15), не сохраняет постоянного значения при изменении концентраций и т. д. Для сильных электролитов количественные закономерности теории вообще неприменимы, даже в предельно разбавленных растворах.

В теории Аррениуса содержится представление об аддитивном действии ионов на коллигативные свойства, т. е. об отсутствии взаимодействия между ионами. Но простой расчет показывает, что при межионных расстояниях менее 10—20 нм между ионами возникает заметное электростатическое взаимодействие. Этим расстояниям соответствуют концентрации ионов 10^{-3} — 10^{-4} М. На необходимость учета электростатических сил указал в 1894 г. Ван-Лаар.

В начале 20 века возникло представление о том, что в растворах сильных электролитов степень диссоциации не просто велика, а имеет место полная диссоциация растворенного вещества, т. е. отсутствует равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Это положение особенно понятно для ионофоров, у которых в твердом состоянии нет обособленных молекул и для которых появление недиссоциированных молекул в растворе маловероятно.

В связи с этим в дальнейшем учение о растворах электролитов развивалось в двух направлениях: а) изучение растворов слабых электролитов, в которых существует равновесие диссоциации, но из-за малой степени диссоциации концентрация ионов и электростатическое взаимодействие между ними малы; и б) изучение растворов сильных электролитов, в которых наблюдается электростатическое межоионное взаимодействие.

Большое влияние на развитие теории растворов имели работы Г. Н. Льюиса, который ввел в термодинамику понятие об активности (1907 г.) и тем самым значительно облегчил анализ явлений в неидеальных растворах. Существенная информация была также получена при изучении зависимостей электропроводности (разд. 10.4) и коэффициентов активностей (разд. 10.7) от концентрации растворов.

10.4.1. Методы измерения

Все методы определения электропроводности растворов электролитов основаны на измерении омического сопротивления симметричной гальванической ячейки с платиновыми электродами и изучаемым раствором путем пропускания через нее тока.

Прохождение тока через ячейку сопровождается поляризацией электродов, которая накладывается на омическое напряжение. Наиболее совершенный метод, применяемый и в настоящее время, предложен в 1868 г. Ф. Кольраушем. Он использовал электроды из платинированной платины (в результате увеличения истинной поверхности электродов резко уменьшаются плотность тока и значение поляризации) и переменный ток (500—2000 Гц), который уменьшает влияние концентрационной и других видов поляризации (см. разд. 9.4).

В этом методе применяют мостовую схему (см. рис. 9.14). Так как ячейка имеет некоторую емкость, для уравнивания моста необходимо компенсировать в нем не только активное, но и реактивное сопротивление ячейки. Для повышения чувствительности и точности измерений установка должна быть по возможности симметричной (одинаковое сопротивление плеч, симметричное расположение отдельных элементов схемы и соединительных проводов).

Измеряемое сопротивление ячейки обратно пропорционально искомой электропроводности раствора: $R_{\text{я}} = K_{\text{я}} / \sigma$ (пропорционально удельному сопротивлению). Коэффициент $K_{\text{я}}$ — постоянная ячейки — зависит от размеров и взаимного расположения электродов (от сечения и длины столба жидкости между ними). Его определяют не расчетом, а градуировкой ячейки с помощью эталонного раствора электролита, электропроводность которого точно известна, например, раствора KCl определенной концентрации. Сопротивление ячейки с раствором должно быть в пределах 0,1—50 кОм, что достигается подбором соответствующей конструкции ячейки: если электропроводность мала, электроды располагают на близком расстоянии друг от друга (рис. 10.5, а), если она велика, это расстояние увеличивают и одновременно уменьшают сечение столба раствора между электродами (рис. 10.5, б).

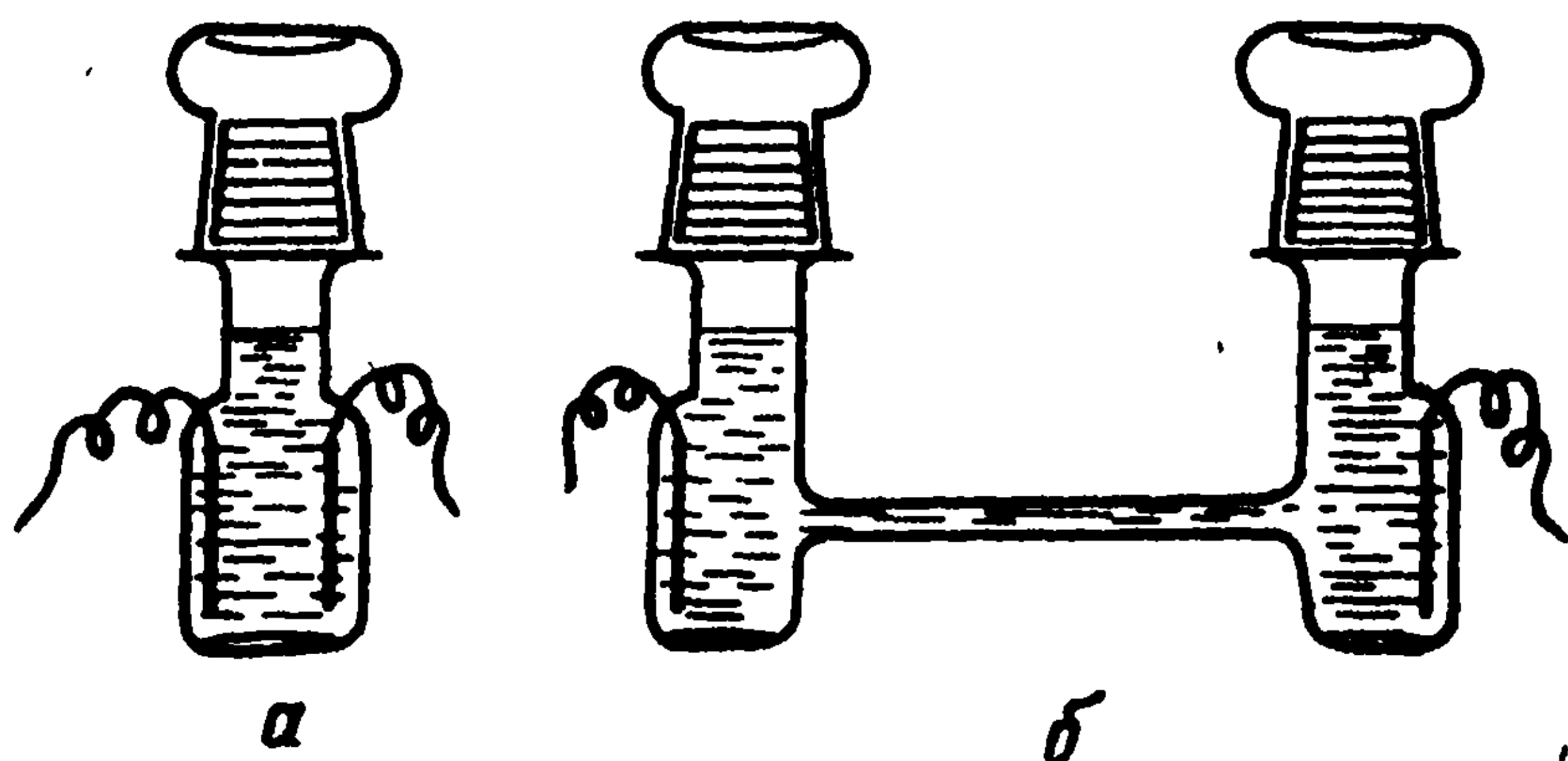


Рис. 10.5. Ячейки для измерения электропроводности растворов с низким (а) и высоким (б) значениями электропроводности

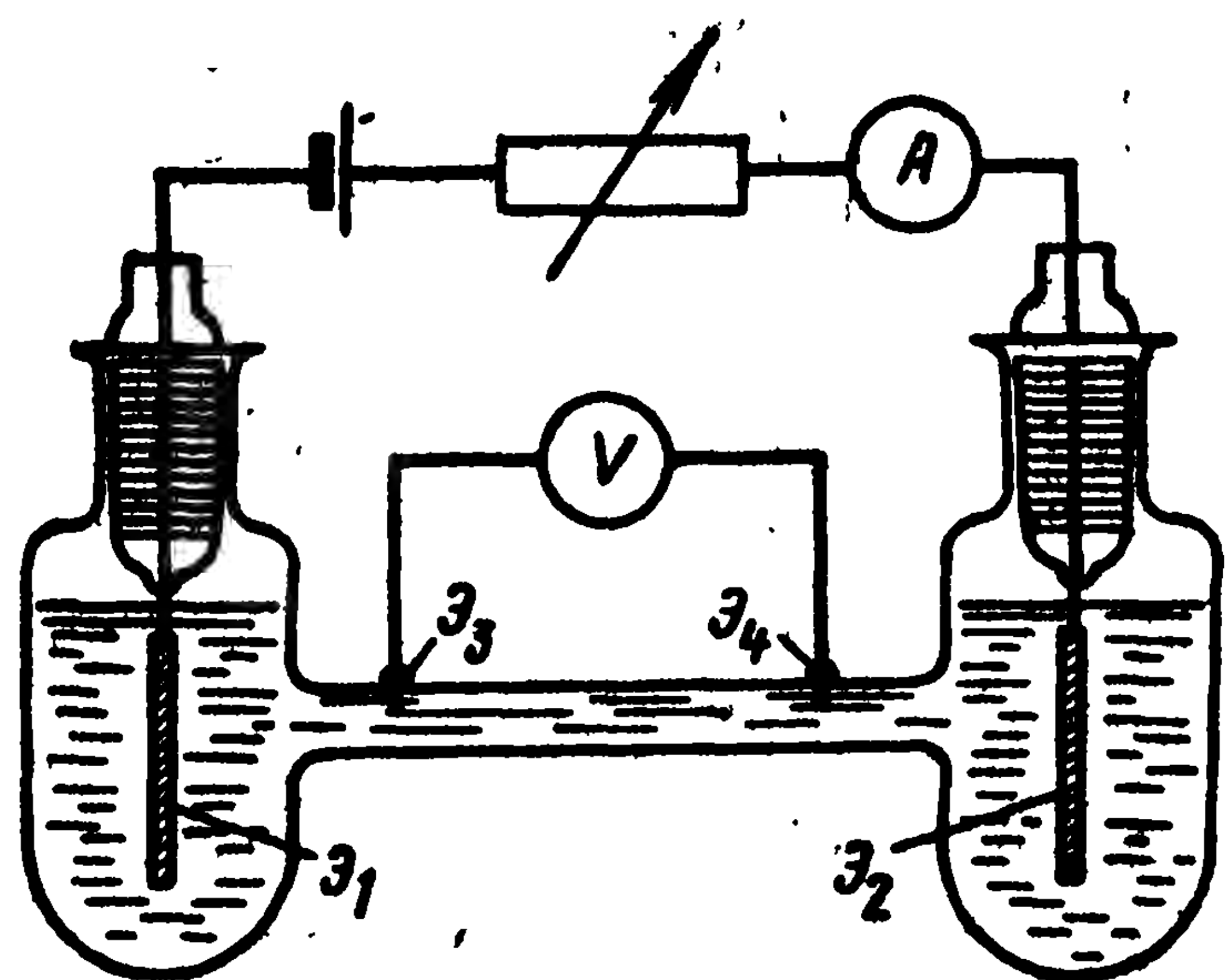


Рис. 10.6. Схема с четырехэлектродной ячейкой для измерения электропроводности растворов

Часто электропроводность растворов измеряют другим методом, с использованием четырехэлектродных ячеек (рис. 10.6). С помощью крайних электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 через ячейку пропускают электрический ток, а с помощью жестко фиксированных индикаторных электродов \mathcal{E}_3 и \mathcal{E}_4 измеряют омическое падение напряжения в растворе. Так как через индикаторные электроды ток не проходит, они не поляризуются, и для измерений можно использовать постоянный ток.

Температурный коэффициент электропроводности растворов электролитов составляет около 2—3% на градус. Для прецизионных измерений ячейку термостатируют с точностью до 0,002—0,005 К.

При соблюдении всех условий точность и воспроизводимость измерений может быть доведена до 0,01%. В сильно разбавленных растворах (ниже 10^{-4} М) точность снижается из-за роста доли собственной электропроводности воды.

10.4.2. Зависимость электропроводности от концентрации раствора

В случае бинарных растворов удобно использовать рассмотренную в разд. 1.3.2 молярную электропроводность $\Lambda = \sigma/c_k = \alpha z_k F(u_+ + u_-)$, которая характеризует изменение значений α и u_i при изменении концентрации. В сильно разбавленных растворах, когда $\alpha \rightarrow 1$ и $u_i \rightarrow u_i^\circ$, параметр Λ стремится к своему предельному значению Λ° , зависящему только от природы электролита. По мере увеличения концентрации значение Λ уменьшается, поскольку уменьшаются как степень диссоциации, так и подвижности ионов. Обозначив степень снижения суммарной подвижности ионов $(u_+ + u_-)/(u_+^\circ + u_-^\circ)$ через f_u (коэффициент подвижности), можно выразить Λ в виде

$$\Lambda = \alpha f_u \Lambda^\circ. \quad (10.20)$$

Предельное значение f_u в сильно разбавленных растворах равно единице. Уменьшение этого значения при росте концентрации связано с возникновением и усилением межионного взаимодействия.

В бинарных растворах сильных электролитов, для которых во всем интервале концентрации $\alpha = 1$, уменьшение значения Λ связано только с уменьшением коэффициента f_u . В 1900 г. Кольрауш установил, что в таких растворах значение Λ умень-

Рис. 10.7. Зависимость молярной электропроводности от концентрации для растворов KCl (1), BaCl₂ (2) и CH₃COOH (3)

шается линейно с ростом $\sqrt{c_k}$ («закон квадратного корня»)

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k \sqrt{c_k}, \quad (10.21)$$

где k — эмпирическая постоянная, зависящая от зарядности, но не от природы ионов (рис. 10.7, кривая 1 и 2).

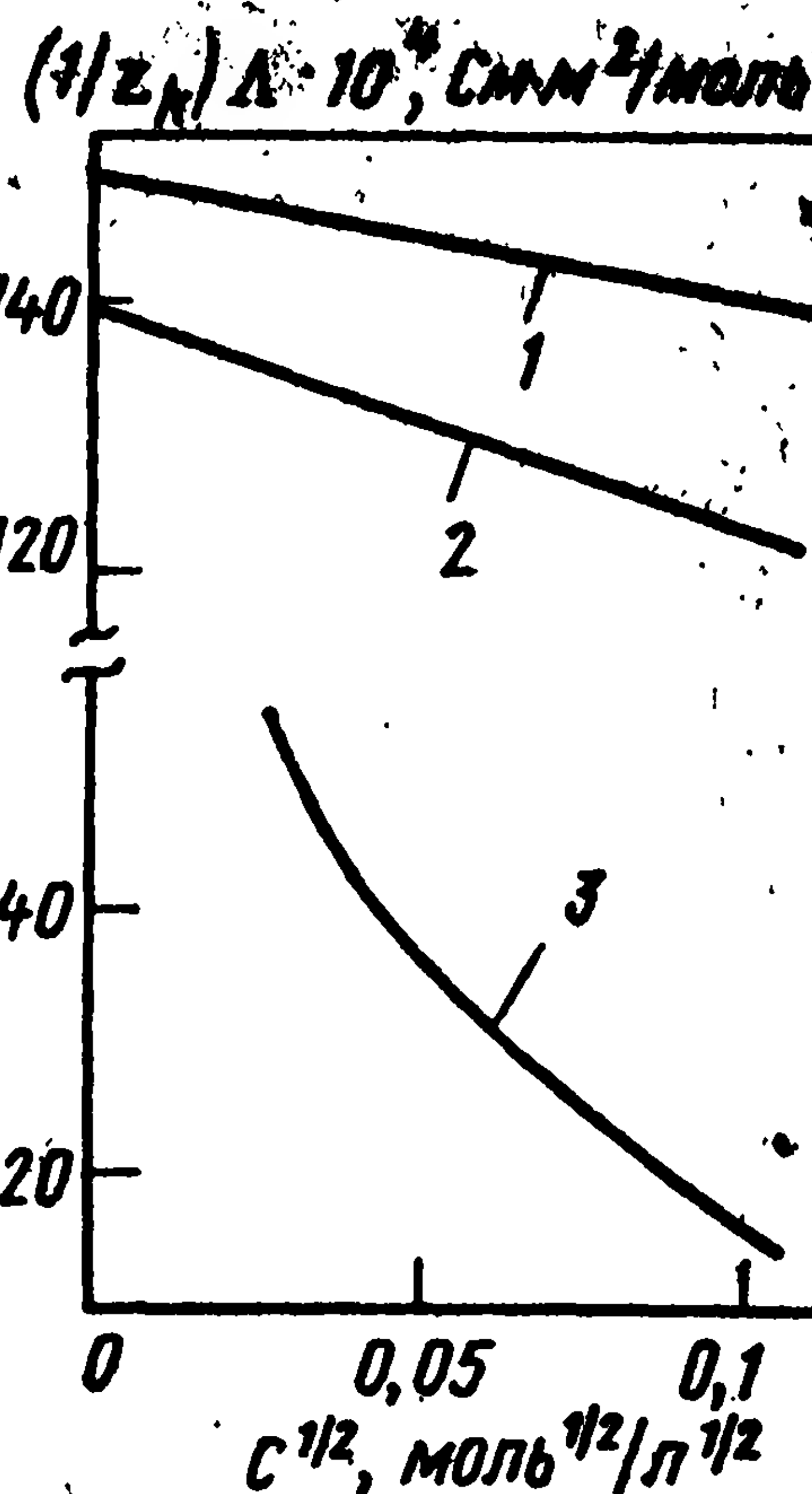
Этот закон справедлив в разбавленных растворах до концентрации примерно 10^{-2} М. Он позволяет найти предельное значение Λ° путем экстраполяции опытных данных в координатах $\Lambda - \sqrt{c_k}$ (значения Λ в наиболее разбавленных растворах, в которых еще возможны измерения, иногда заметно отличаются от предельных значений Λ°).

Закон квадратного корня не мог быть объяснен с позиции представлений Аррениуса. Только в 1926 г. ему была дана интерпретация в рамках теории межионного взаимодействия (разд. 10.8) и был предложен способ расчета константы k .

В растворах слабых электролитов концентрации ионов невелики, поэтому в первом приближении можно пренебречь влиянием межионных взаимодействий и считать, что параметр Λ изменяется с изменением концентрации только в результате изменения степени диссоциации. Такой подход был использован при выводе уравнения (10.11) и вытекающего из него уравнения (10.17).

Таким образом, зависимости Λ от концентрации для разбавленных растворов слабых электролитов (10.18) и сильных электролитов (10.21) отличаются.

В концентрированных растворах электролитов наблюдаются более сложные зависимости. В ряде случаев из-за резкого снижения значения f_\pm и (или) α при увеличении концентрации уменьшается не только молярная электропроводность Λ , но и собственно электропроводность σ (см. рис. 1.3).



10.4.3. Расчет ионной электропроводности

Согласно уравнению (1.21), предельное значение Λ° может быть представлено как комбинация предельных значений ионной электропроводности обоих ионов: $\Lambda^\circ = \tau_+ \lambda_+^\circ + \tau_- \lambda_-^\circ$. Ниже приведены значения Λ° (10^{-4} См·м²/моль) при 25 °С для растворов ряда сильных электролитов — солей калия и натрия:

	MF	MCl	MClO ₄	CH ₃ COOM	M ₂ SO ₄	(COOM) ₂
M=K	128,9	149,85	140,86	114,4	307,0	295,3
M=Na	105,5	126,45	117,45	91,0	260,2	248,5

Из этих данных видно, что разности значений $(1/\tau_+)\Lambda^\circ$ для солей калия и натрия с одним и тем же анионом не зависят от природы аниона и всегда составляют $23,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

На основании таких наблюдений Кольрауш в 1900 г. сформулировал закон о независимости ионного движения, согласно которому предельное значение ионной электропроводности λ°_j каждого иона не зависит от природы второго иона, имеющегося в растворе. Этот закон распространяется и на многокомпонентные системы с произвольным числом видов ионов. Он отражает то обстоятельство, что между ионами нет взаимодействия и каждый ион мигрирует в электрическом поле независимо от других.

Опыт показывает, что при не очень малых концентрациях этот закон нарушается и реальные значения λ_j (и пропорциональные им значения u_j) зависят не только от объемной концентрации, но и от природы других ионов в растворе. Так, в 1 М растворах KCl и KNO₃ значения λ_{K^+} равны соответственно $47,7 \cdot 10^{-4}$ и $41,3 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

В растворах слабых электролитов прямое определение значений Λ° путем экстраполяции опытных данных невозможно, так как для этого потребовались бы измерения в слишком разбавленных растворах. Поэтому значения Λ° находят с помощью уравнения (1.21) из значений λ°_j , определенных для растворов сильных электролитов. Так, по измерениям в растворах HCl и CH₃COONa (сильные электролиты) значения λ°_j для ионов H⁺ и CH₃COO⁻ равны соответственно $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $40,9 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Отсюда находим для раствора слабого электролита CH₃COOH $\Lambda^\circ = 390,7 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Это значение намного больше значений Λ , измеряемых на опыте в растворах CH₃COOH (рис. 10.7, кривая 3).

Для определения индивидуальных значений предельной ионной электропроводности катиона и аниона из суммарного значения Λ° , кроме уравнения (1.21), требуется еще одно уравнение, связывающее λ°_+ и λ°_- с определяемыми из опыта параметрами. Таким параметром могут служить числа переноса ионов t_j , в частности, их предельные значения t°_j при $c_j \rightarrow 0$. (Способы измерения чисел переноса изложены в разд. 10.5). Согласно определению, между λ°_j и t°_j в бинарном растворе существует связь

$$\tau_+ \lambda^\circ_+ : \tau_- \lambda^\circ_- = t^\circ_+ : t^\circ_- \quad (10.22)$$

Значения λ°_j для разных ионов при 25 °С, определенные с помощью уравнений (1.21) и (10.22), приведены в табл. 10.1.

Как видно, для всех ионов, кроме ионов H⁺ и OH⁻, значения $\lambda^\circ_j/|z_j|$ («эквивалентная ионная электропроводность», см. разд. 1.3) колеблются в сравнительно узких пределах $(60 \pm 20) \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. То же относится к значениям подвижностей ионов $u^\circ_j = \lambda^\circ_j/|z_j|F$, которые лежат в интервале $(6 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ м²/(с·В).

Таблица 10.1. Предельные значения ионной электропроводности λ_j° при 25 °С и значения стоксовских радиусов этих ионов $r_{ст, j}$

Катион	$\lambda_j^\circ \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$r_{ст, j}$ нм	Анион	$\lambda_j^\circ \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$r_{ст, j}$ нм
H ⁺	349,8	0,026	OH ⁻	198,8	0,046
Li ⁺	38,72	0,237	F ⁻	55,4	0,166
Na ⁺	50,14	0,183	Cl ⁻	76,35	0,120
K ⁺	73,55	0,125	Br ⁻	78,14	0,117
NH ₄ ⁺	73,55	0,125	I ⁻	76,84	0,117
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,92	0,204	NO ₃ ⁻	71,46	0,128
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19,5	0,471	ClO ₄ ⁻	67,36	0,136
Ag ⁺	61,90	0,184	HCOO ⁻	71,46	0,128
Mg ²⁺	106,1	0,346	CH ₃ COO ⁻	40,9	0,224
Ca ²⁺	119,0	0,308	SO ₄ ²⁻	160,0	0,229
Cu ²⁺	113,2	0,324	CO ₃ ²⁻	138,6	0,265
Zn ²⁺	107,0	0,343			
Ce ³⁺	209,4	0,395			
Al ³⁺	189,0	0,437			

Согласно закону Стокса, при движении шара радиуса r в жидкости с вязкостью η коэффициент торможения равен

$$\theta = 6\pi\eta r. \tag{10.23}$$

Это уравнение непосредственно к движению ионов в растворе применять нельзя, поскольку размеры ионов и молекул воды соизмеримы, и поэтому воду нельзя рассматривать как сплошную (непрерывную) среду. Тем не менее часто пользуются понятием стоксовских радиусов ионов $r_{ст, j}$, условно вычисленных по уравнениям (10.23) и (1.8) из значений подвижностей при предположении о применимости закона Стокса (см. табл. 10.1).

Причины завышенных значений ионной электропроводности и подвижности ионов H⁺ и OH⁻ обсуждены в разд. 10.6.

10.4.4. Аномальные (экстремальные) эффекты

В 1927—1929 гг. было обнаружено, что в некоторых экстремальных условиях наблюдаются необычные закономерности для электропроводности.

Так, при очень высокой $>10^6\text{--}10^7$ В/м напряженности электростатического поля E электропроводность растворов электролитов σ (а также Λ) увеличивается, в то время как по закону Ома [уравнение (1.3)] эти параметры не должны зависеть от E (эффект Вина). Такой аномальный рост электропроводности усиливается при увеличении концентрации и зарядности ионов. Эффект наблюдается и для слабых, и для сильных электролитов. В последнем случае при росте E значение Λ асимптотически приближается к предельному значению Λ° .

Кроме того, значения σ и Λ увеличиваются и при использовании для измерений очень высоких частот переменного тока (выше 1 МГц) (эффект Дебая и Фалькенгагена или «эффект дисперсии электропроводности»). Как и в предыдущем случае, в растворах сильных электролитов с ростом частоты Λ стремится к предельному значению, которое несколько ниже значения Λ° .

Оба описанных эффекта качественно и количественно интерпретированы с помощью теории межионных взаимодействий (см. разд. 10.8.4).

10.5. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

Число переноса t_j характеризует не индивидуальное свойство иона j , а роль этого иона в миграционном переносе зарядов в данном растворе электролита. В бинарном растворе, согласно уравнению (1.19), число переноса зависит и от подвижности второго иона, а в многокомпонентном растворе, согласно уравнению 1.13), еще и от соотношения концентраций компонентов раствора.

Как показано в разд. 10.4.3 на основании чисел переноса в бинарных растворах можно рассчитывать из опытных данных о молярной электропроводности Λ° важнейшие характеристики отдельных ионов: ионную электропроводность λ_j° и из нее подвижность u_j° . Кроме того, значения чисел переноса полезны и для других расчетов.

Существует несколько способов сравнительно точного определения чисел переноса в растворах.

10.5.1. Метод Гитторфа

Метод определения чисел переноса, разработанный Гитторфом в 1853—1859 гг. основан на измерении концентрационных изменений в растворе вблизи электродов.

При прохождении тока через гальваническую ячейку количество компонента j около каждого электрода изменяется вследствие двух причин: из-за участия компонента в электродной реакции и из-за миграционного переноса его (предполагается, что влияние диффузии и конвекции отсутствует). При прохождении через ячейку заряда Q изменение числа молей Δn_j , вызванное первой причиной, определяют по уравнению (1.44); изменение, вызванное второй причиной, находят с помощью уравнения (1.47). Отсюда для общего изменения числа молей компонента j имеем

$$\Delta n_j = (Q/F) [(\bar{v}_j/n) - (\text{sign } i) (t_j/z_j)]. \quad (10.24)$$

Определяя из опыта значения Δn_j и Q , можно с помощью этого уравнения вычислить значение t_j .

Числа переноса измеряют в бинарных растворах сильных электролитов. Подбирают электроды, на которых протекает электродная реакция с участием либо катиона, либо аниона. Эти реакции должны протекать со 100%-ным выходом по току, т. е. необходимо исключить побочные реакции, в частности, связанные с газовыделением.

Рассмотрим концентрационные изменения вблизи катода из металла M , на котором протекает электродная реакция $M^{z+} + z_+e^- \rightarrow M$ (электрод первого рода). Здесь $i < 0$, $n = z_+$, $\bar{v}_+ = -1$ и $\bar{v}_- = 0$. Из уравнения (10.24) находим (с учетом, что $1 - t_+ = t_-$)

$$\Delta n_+ = -(Q/z_+F) t_-; \quad \Delta n_- = -(Q/|z_-|F) t_-. \quad (10.25)$$

Изменение общего числа молей электролита Δn_k связано с изменением числа молей ионов $\Delta n_k = (1/\tau_+) \Delta n_+ = (1/\tau_-) \Delta n_-$. Тогда

$$\Delta n_k = -(Q/z_kF) t_-. \quad (10.26)$$

Выбор подходящего электрода иногда вызывает трудности. Электроды первого рода применимы для таких катионов, как Cu^{2+} , Ag^+ и аналогичные, для которых электродные реакции не сопровождаются побочными реакциями, например, выделения водорода. Если анионами являются галогенид-ионы X^- , то чаще всего используют серебряный электрод второго рода AgX/Ag , на котором протекает катодная реакция $AgX + e^- \rightarrow Ag + X^-$. Для этой реакции

$$\Delta n_k = (Q/z_kF) t_+. \quad (10.27)$$

Если электроды первого или второго рода использовать в качестве анодов, то изменения количества вещества, очевидно, будут такими же по значению, но обратными по знаку.

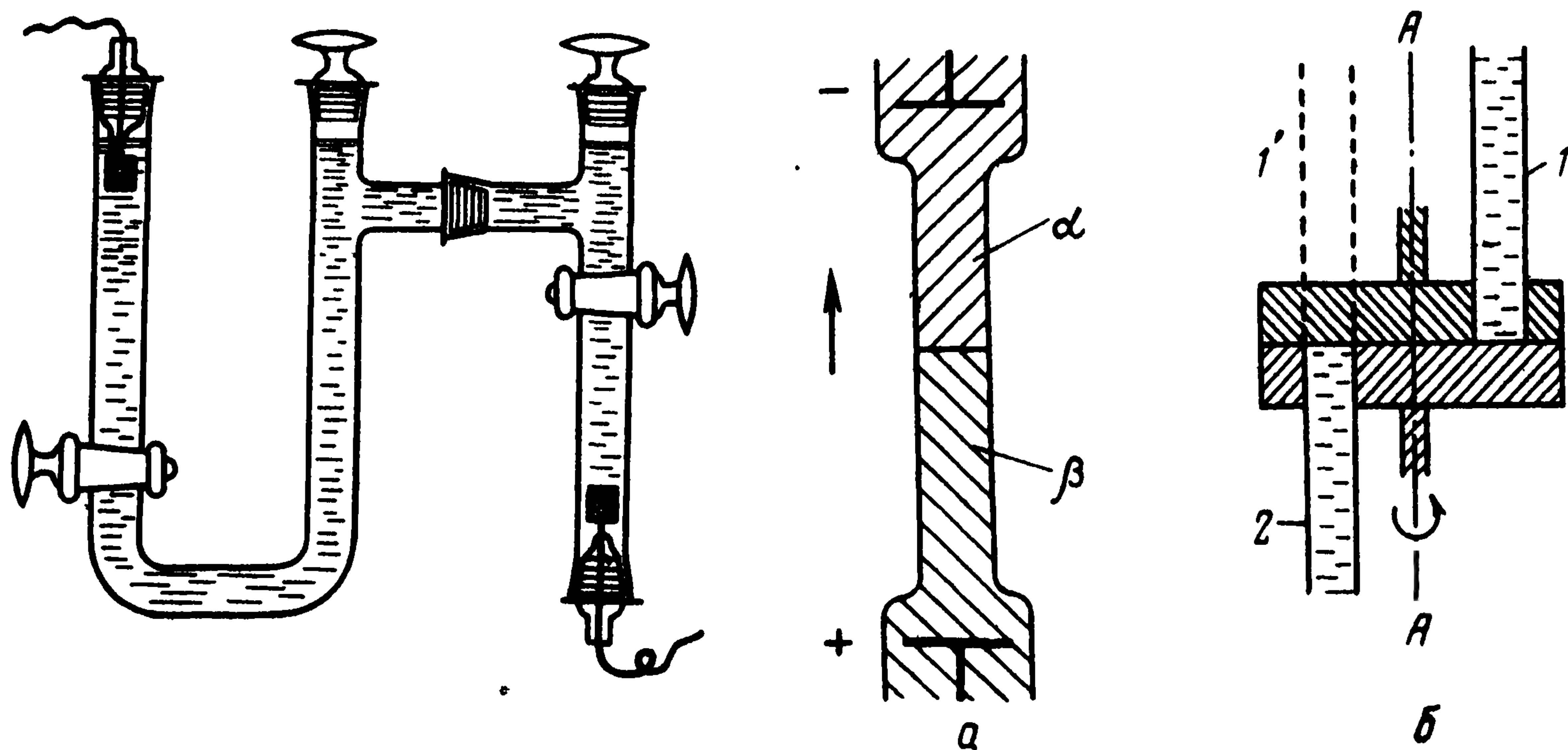


Рис. 10.8. Ячейка для измерения чисел переноса по Гитторфу

Рис. 10.9. Ячейка для измерения чисел переноса по методу движущей границы (а) и поворотное устройство для создания резкой границы между двумя растворами (б)

Приведенные уравнения показывают, что изменение концентрации раствора вблизи каждого из электродов пропорционально числу переноса иона, который на данном электроде не реагирует.

Для измерений применяют ячейку из трех связанных между собой камер (рис. 10.8). При прохождении тока концентрация раствора изменяется только в крайних камерах, где расположены электроды. В средней камере нет концентрационных градиентов, поэтому в ней диффузия отсутствует, и ионы перемещаются только в результате миграции. Для уменьшения конвективных потоков ячейка изогнута и тщательно термостатирована. Во избежание нагревания ячейки используют незначительный ток.

После пропускания тока удаляют раствор отдельно из каждой камеры, не допуская смешения, и определяют массу и концентрацию каждой порции раствора. Из-за изменения плотности раствора удобнее использовать моляльные концентрации m_k . Зная концентрации до (m_k^0) и после опыта (m_k') и определив по общей массе раствора массу воды M_{aq} в данной порции раствора, можно рассчитать изменение числа молей реагента

$$\Delta n_k = (m_k' - m_k^0) M_{aq}. \quad (10.28)$$

При этом делается предположение, что количество воды в данной камере во время опыта не изменяется.

С помощью метода Гитторфа можно определить числа переноса ионов с точностью $\pm 0,1\%$. Преимущество этого метода — возможность использования концентрированных растворов. В разбавленных растворах ($< 10^{-2} M$) точность падает из-за трудностей измерения незначительных изменений концентрации.

Определенные данным методом значения t_i называют эффективными, или гитторфовыми, числами переноса.

10.5.2. Метод движущейся границы

Данный метод был предложен Лоджем в 1886 г. и усовершенствован Лонгсвортом и др. в 1923 г. В вертикально расположенной цилиндрической ячейке (рис. 10.9, а) создают резкую границу между двумя растворами электролита — исследуемым раствором α электролита $M_{\alpha} + A_{\alpha}$, для которого требуется найти число переноса, и индикаторным раствором β электролита $N_{\beta} + A_{\beta}$, имеющего с первым общий анион.

Для создания такой границы применяют поворотное устройство с двумя пришлифованными дисками (рис. 10.9, б). Трубки 1 и 2 заранее заполняют соответствующими растворами. После поворота верхнего диска вокруг оси АА, трубка 1 перемещается в положение 1' и создается резкая граница.

При пропускании через ячейку тока в указанном на рисунке направлении анионы в результате миграции перемещаются

вниз, а катионы M^{z+} и $N^{z'+}$ — вверх. Первый из этих катионов называют ведущим, второй — следящим ионом. Если подобрать условия опыта так, чтобы скорости миграции обоих видов катионов v_M и v_N были одинаковы, граница между растворами остается резкой и перемещается вверх с такой же скоростью $v_{гр} = v_M = v_N$. Эта скорость может быть измерена оптическим путем (например, по разности показателя преломления света растворов).

Скорость миграции катионов в растворах сильных электролитов [с учетом уравнений (1.7), (1.18) и (1.19)] составляет

$$v_j^{(\phi)} = u_j E^{(\phi)} = u_j i / \sigma^{(\phi)} = i t_j^{(\phi)} / F z_k c_k^{(\phi)} \quad (10.29)$$

(индекс ϕ означает фазу α или β). Отсюда условие равенства скоростей ионов M^{z+} и $N^{z'+}$ можно представить в виде

$$z_{MA} c_{MA}^{(\alpha)} : z_{NA} c_{NA}^{(\beta)} = t_M^{(\alpha)} : t_N^{(\beta)}. \quad (10.30)$$

Это выражение называют регулирующим соотношением Кольрауша.

При соблюдении этого соотношения число переноса ведущего иона может быть рассчитано из скорости перемещения границы

$$t_M^{(\alpha)} = (z_{MA} F c_{MA}^{(\alpha)} / i) v_{гр}. \quad (10.31)$$

На опыте трудно заранее выбрать такую концентрацию индикаторного раствора, чтобы регулирующее соотношение точно соблюдалось. Поэтому выбирают несколько более низкую концентрацию, приводящую к большей скорости v_N . При пропускании тока ионы $N^{z'+}$ (и вследствие электронейтральности также и анионы) накапливаются в слое раствора вблизи границы до тех пор, пока концентрация в этом слое не достигнет значения, требующегося по уравнению (10.30).

Взаимная диффузия ионов — иона M^{z+} из α в β и иона $N^{z'+}$ в обратном направлении — постепенно размывает границу между растворами. Однако можно добиться того, чтобы при пропускании тока граница оставалась резкой (естественно, в отсутствие конвекции). Для этого подбирают такой индикаторный раствор, чтобы заведомо выполнялось условие $u_M > u_N$ и, следовательно, $t_+^{(\alpha)} > t_+^{(\beta)}$. В этом случае из уравнения (10.29) вытекает, что при соблюдении регулирующего соотношения $\sigma^{(\alpha)} > \sigma^{(\beta)}$ и $E^{(\alpha)} < E^{(\beta)}$. Когда ион M^{z+} в результате диффузии попадает в фазу β , то из-за более высокой напряженности поля, чем в фазе α , и из-за более высокой подвижности он «подгоняется» полем к границе раздела. Ион $N^{z'+}$, попавший в результате диффузии в раствор (α), задерживается и в конце концов «догоняется» движущейся границей. Таким образом, и здесь действует своеобразный механизм саморегулирования.

Метод движущейся границы используют при исследовании разбавленных растворов. Точность измерений в области концентраций 10^{-3} — 10^{-1} М выше, чем в методе Гитторфа.

10.5.3. Зависимость чисел переноса ионов от концентрации

Для бинарных растворов большинства солей значения чисел переноса ионов находятся в пределах 0,4—0,6, т. е. незначительно отклоняются от среднего значения 0,5. Это и следовало ожидать, так как подвижности катионов и анионов отличаются мало. Только в кислотах и щелочах, где подвижности ионов H^+ и OH^- значительно превосходят подвижности других ионов, значения чисел переноса этих ионов лежат в пределах 0,75—0,85.

Наблюдается зависимость чисел переноса от концентрации раствора. Значения t_i при концентрации 0,2 М могут отличаться на 5—10% от предельного значения t_i° при очень малых концентрациях. Как правило, для иона с $t_i < 0,5$ число переноса с ростом концентрации уменьшается; соответственно для второго иона $t_i > 0,5$ число переноса увеличивается.

Иногда при увеличении концентрации раствора наблюдаются необычные зависимости и получаются значения чисел переноса, на первый взгляд, не имеющие физического смысла — отрицательные или больше единицы. Это характерно для растворов, в которых ионы склонны к образованию комплексных соединений или продуктов ассоциации с другими ионами либо молекулами. Еще Гитторф наблюдал, что в растворе CdI_2 при росте концентрации от 0,0025 до 1 М число переноса иона кадмия изменяется от 0,445 до —0,15, а иона иодида соответственно от 0,555 до 1,15. Он дал правильное объяснение этому наблюдению, указав, что при увеличении концентрации по реакции $Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$ образуются комплексные анионы, содержащие кадмий. Эти анионы переносят кадмий не к катоду, а к аноду, что искажает результаты измерений. Аналогичные эффекты наблюдаются в растворах слабых электролитов, например, слабых кислот HA , в которых возможно образование ассоциатов типа $A^- \cdot HA$, а в результате наблюдается дополнительный перенос молекул HA к аноду.

10.5.4. Эффективные и истинные числа переноса

Числа переноса, измеряемые указанными выше способами, в какой-то степени искажены из-за гидратации ионов, вследствие которой каждый ион при своем движении переносит определенное количество молекул воды. Так как гидратация катионов обычно больше гидратации анионов, то в ходе опыта некоторое количество воды ΔM_{aq} переносится из анодного в катодное пространство. По этой причине предположение о неизменности массы воды в каждой камере, использованное при расчетах по уравнению (10.28), неоправданно. Рассчитанные при этом предположении значения эффективных чисел переноса t_i отличаются от значений истинных чисел переноса T_i , вычисленных при учете переноса воды.

Если в катодной камере масса воды после опыта составляет M'_{aq} , то перед опытом она равнялась $M'_{aq} - \Delta M_{aq}$. Следовательно,

$$\Delta n_k = m'_k M'_{aq} - m_k^\circ (M'_{aq} - \Delta M_{aq}) = (\Delta n_k)_{оп} + m_k^\circ \Delta M_{aq}, \quad (10.32)$$

где $(\Delta n_k)_{оп}$ — значение, рассчитанное по уравнению (10.28).

Если использовать в качестве катода электрод первого рода, то с учетом уравнения (10.26)

$$T_- = t_- - (z_k F / Q) m_k^\circ \Delta M_{aq}, \quad (10.33)$$

а если использовать электрод второго рода —

$$T_+ = t_+ + (z_k F / Q) m_k^\circ \Delta M_{aq}. \quad (10.34)$$

Такие же уравнения получаются для анода.

Из этих уравнений вытекает, что в очень разбавленных растворах эффективные и истинные значения чисел переноса совпадают; при увеличении концентрации различие между ними увеличивается.

Для расчета истинных чисел переноса необходимо знать количество переносимой воды ΔM_{aq} . Оно может быть, в принципе, определено экспери-

ментально по изменению концентрации дополнительно вводимого в раствор нейтрального вещества (например, сахара или мочевины), которое в электродных реакциях не участвует и в электрическом поле не мигрирует. Однако вносимая при этом поправка не очень точна: опыт показывает, что нейтральное вещество иногда «захватывается» движущимися ионами. Перенос воды в результате гидратации можно рассчитать, если известно число молекул воды n_j , связанных с каждым ионом j . К сожалению, число гидратации в большинстве случаев неизвестно.

Таким образом, точное определение истинных чисел переноса связано с трудностями. Однако, к счастью, в этом нет особой необходимости, так как перенос гидратной воды — неотъемлемое свойство движения ионов и все упомянутые выше явления зависят от эффективных, а не от истинных чисел переноса.

10.6. СОЛЬВАТАЦИЯ (ГИДРАТАЦИЯ) ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Сольватация ионов — взаимодействие ионов с молекулами растворителя, приводящее к образованию сравнительно прочных ассоциатов — сольватированных ионов. В водных растворах применяют также термины «гидратация ионов» и «гидратированные ионы».

Несольватированные ионы в растворах неустойчивы — между ними и полярными молекулами растворителя возникают электростатические ион-дипольные, а иногда и химические силы взаимодействия, вызывающие сольватацию. На наличие сольватации указывают ряд внешних проявлений: выделение тепла при разбавлении концентрированных растворов некоторых электролитов (например, серной кислоты); выпадение кристаллогидратов при упаривании растворов многих солей; перенос воды при электролизе водных растворов (см. разд. 10.5) и другие. Сольватация вызывает рост эффективного радиуса ионов и тем самым влияет на их подвижность.

Структура сольватированного иона сложна. Ближайшие к иону молекулы растворителя образуют так называемую первичную, или ближнюю, сольватную оболочку (рис. 10.10). Из-за малых расстояний ион-дипольное взаимодействие в этой оболочке велико, и оболочка стабильна. На нее не влияют тепловые движения иона или молекул растворителя и при перемещении ион полностью увлекает за собой первичную оболочку. В последующих вторичных, или дальних, оболочках взаимодействие слабее — наблюдается ориентация молекул растворителя под действием иона. По мере увеличения расстояния, а также при росте температуры, возмущающее действие иона на молекулы растворителя ослабляется. Таким образом, сольватация ионов связана с существенной перестройкой растворителя —

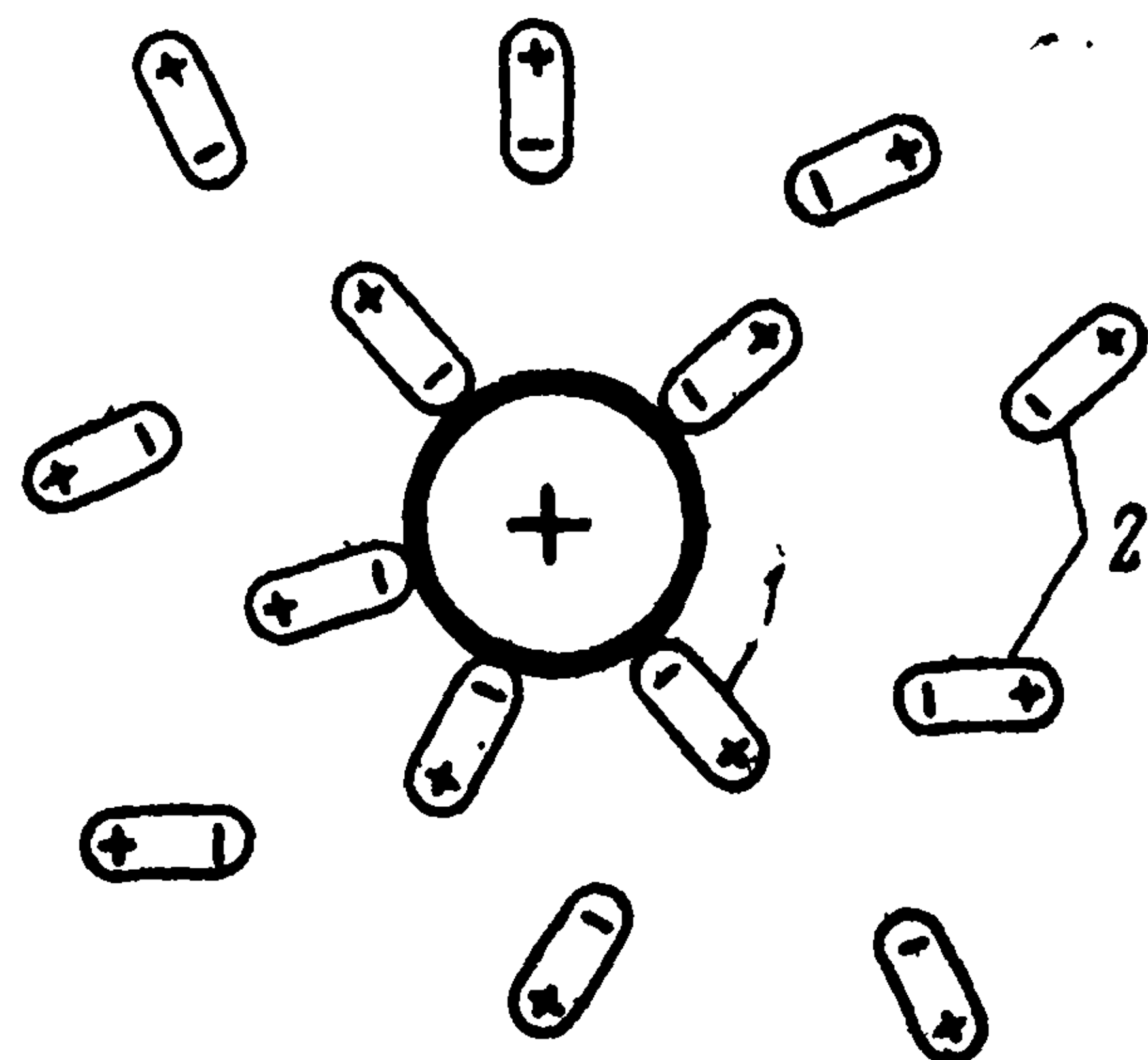


Рис. 10.10. Сольватация иона:

1 — ближняя; 2 — дальняя

разрушением первичной его структуры в месте расположения иона и реорганизацией (переориентацией) молекул в некотором объеме вокруг иона.

Сольватированное состояние иона можно охарактеризовать двумя способами: а) энергетическим эффектом — значениями теплоты $\bar{q}^{(c)} = -\Delta H^{(c)}$, работы $\bar{w}^{(c)} = -\Delta G^{(c)}$ и энтропии $\Delta S^{(c)}$ сольватации; б) физическими параметрами — числом сольватации h_j (числом молекул растворителя, связанных с ионом j) и радиусом сольватированного иона $r^{(c)}_j$; эти параметры относятся к первичной оболочке.

10.6.1. Энергия сольватации электролита

Опытным путем определяют энергетические эффекты, связанные с процессом растворения данного вещества (в дальнейшем эти эффекты обозначим индексом p). Энергетические эффекты зависят от начального и конечного состояний системы, но не от пути процесса. Поэтому для расчетов часто применяют метод термодинамических циклов — реальный путь процесса заменяют другим (иногда даже практически нереализуемым), для которого можно определить энергетические эффекты отдельных промежуточных стадий.

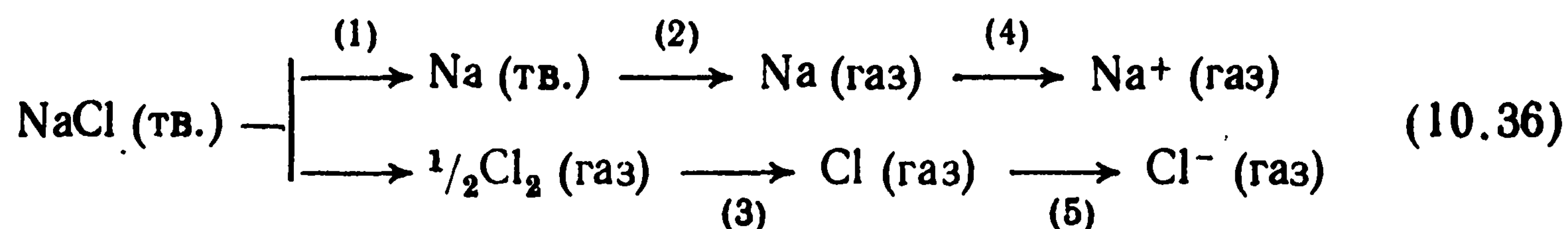
Процесс растворения мысленно расчленим на две стадии: а) образование из исходного вещества ионов, находящихся в газовой фазе (или в вакууме) на достаточном расстоянии друг от друга, чтобы исключить их электростатическое взаимодействие, и б) перенос этих ионов из газовой фазы в растворитель. Первая стадия не зависит от природы растворителя. Для ионофора она сводится к разрушению кристаллической решетки, для ионогена — к разрыву химической связи в исходной молекуле и к ионизации образующихся атомов или атомных группировок. Условно назовем эту стадию деструкцией (индекс d). Энергетический эффект второй стадии связан с сольватацией ионов (индекс c). Общая теплота растворения соединения аддитивно складывается из значений теплот обеих стадий:

$$\bar{q}_k^{(p)} = \bar{q}_k^{(d)} + \bar{q}_k^{(c)}. \quad (10.35)$$

Это уравнение используют для расчета теплоты сольватации электролита. Теплоту растворения можно измерить калориметрически с большой точностью (погрешность $< \pm 0,1\%$). Она сравнительно невелика и колеблется от -100 до $+40$ кДж/моль. Существуют разные способы приближенного расчета энергий деструкции на основе косвенных опытных данных или модельных представлений. К сожалению, точность этих способов значительно ниже и не превышает $\pm 5\%$.

Определение энергии деструкции кристаллической решетки из опытных данных. Процесс разрушения кристаллической решетки можно разбить на отдельные стадии, энергии каждой

из которых доступны измерению. Так, разрушение решетки NaCl с образованием свободных ионов в газовой фазе можно представить в виде (цикл Борна — Габера)



Калориметрическим или другими способами можно измерить теплоты для стадий: (1) распада NaCl на элементы, $\bar{q}^{(1)} = -411$ кДж/моль; (2) испарения натрия, $\bar{q}^{(2)} = -109$ кДж/моль; (3) диссоциации молекул хлора, $\bar{q}^{(3)} = -121$ кДж/моль. Из спектральных данных можно определить значения работы для стадий: (4) ионизации атомов натрия, $\bar{w}^{(4)} = -496$ кДж/моль; (5) ионизации атомов хлора, $\bar{w}^{(5)} = +365$ кДж/моль. Пренебрегая различием между теплотами и работами отдельных стадий (вносимая этим ошибка в данном случае находится в пределах $\pm 5\%$), получаем для общей теплоты деструкции кристалла $\bar{q}^{(A)}_{\text{NaCl}} = \sum \bar{q}^{(i)} = -772$ кДж/моль.

Расчет электростатической энергии деструкции кристаллической решетки предложен М. Борном в 1900 г. Рассмотрим пару ионов с зарядами z_+Q_0 и z_-Q_0 (Q_0 — элементарный заряд), находящихся в вакууме на расстоянии r друг от друга. Между ионами действуют электростатические силы притяжения $-z_+|z_-|Q_0^2/4\pi\epsilon_0r^2$ (направление действия этих сил условно считаем отрицательным). Чрезмерному сближению ионов препятствуют силы отталкивания, действующие на очень малых расстояниях. Они могут быть представлены в виде $B/r^{(n+1)}$, где B и n — константы. Значение константы n находят по сжимаемости кристаллической решетки: оно составляет от 5 до 12. Таким образом, общая сила состоит из двух составляющих

$$f = -z_+|z_-|Q_0^2/4\pi\epsilon_0r^2 + B/r^{(n+1)}. \quad (10.37)$$

Константа B может быть найдена из очевидного условия, что при равновесном расстоянии между ионами $r=r^0$ общая сила взаимодействия должна равняться нулю. Отсюда находим окончательное выражение для общей силы взаимодействия

$$f = -(z_+|z_-|Q_0^2/4\pi\epsilon_0r^2) [1 - (r^0/r)^{(n+1)}]. \quad (10.38)$$

Расстояние r^0 определяют рентгеноструктурным методом.

Работу \bar{w}_1 , совершаемую системой против электростатических сил при разведении пары зарядов на большое расстояние, находят интегрированием силы по пути r от $r=r^0$ до $r \rightarrow \infty$.

Для перехода от пары ионов к реальной кристаллической решетки необходимо умножить значение \bar{w}_1 на N_A (пересчет на один моль ионных пар), а также учесть, что каждый ион взаимодействует не только с одним ионом противоположного знака, но и со всеми окружающими ионами обоих знаков. Это приводит к появлению дополнительного числового множителя,

коэффициента Маделунга K_M , зависящего от типа кристаллической решетки. Для гранецентрированной кубической решетки NaCl $K_M=1,748$, для объемно-центрированной решетки CsCl $K_M=1,763$, а для решетки типа флюорита CaF₂ $K_M=5,039$.

Таким образом, общее выражение для энергии деструкции кристаллической решетки, найденное указанным путем, имеет вид

$$\begin{aligned}\bar{w}^{(д)} &= K_M N_A \bar{w}_1 = K_M N_A \int_{r^0}^{\infty} f dr = \\ &= -K_M N_A (z_+ |z_-| Q_0^2 / 4\pi\epsilon_0 r^0) [1 - (1/n)].\end{aligned}\quad (10.39)$$

Для кристаллической решетки NaCl параметр r^0 равен 0,286 нм, а параметр n близок к 7,5. Подставляя эти параметры в уравнение (10.39), находим для энергии решетки значение — 762 кДж/моль, т. е. близкое к упомянутому опытному значению теплоты деструкции.

Определение энергии деструкции ионогенов. На основании анализа молекулярных спектров можно определить энергию связи; т. е. энергию, требуемую для разрыва данной молекулы на атомы (или атомные группировки). В то же время анализ атомных спектров позволяет вычислить энергию образования ионов из атомов. Определенная таким образом энергия деструкции молекулы HCl с образованием свободных ионов H⁺ и Cl⁻ составляет — 432 кДж/моль.

В табл. 10.2 приведены значения энергий деструкции и первых теплот растворения в воде разных соединений, а также значения энергий гидратации этих соединений, вычисленные по уравнению (10.35). Учитывая сказанное, точность значений $\bar{q}^{(с)}$ можно оценить в $\pm 5\%$. Как видно, энергия сольватации ионов велика (несколько сот кДж/моль), поэтому она в состоянии компенсировать довольно высокую энергию деструкции ионофора или ионогена.

Таблица 10.2. Значения теплот деструкции $\bar{q}^{(д)}$, первых теплот растворения $\bar{q}^{(р)}$ и теплот сольватации $\bar{q}^{(с)}$ для разных ионофоров в воде (в кДж/моль)

Ионофор	$\bar{q}^{(р)}$	$\bar{q}^{(д)}$	$\bar{q}^{(с)}$	Ионофор	$\bar{q}^{(р)}$	$\bar{q}^{(д)}$	$\bar{q}^{(с)}$
LiF	—4,6	1031,0	1026,4	KI	—20,5	637,9	617,4
NaF	—0,4	912,1	911,7	RbF	+26,4	780,2	806,6
NaCl	—3,8	773,1	769,3	RbBr	—21,8	658,8	637,1
NaBr	+0,8	741,3	742,1	RbI	—26	622,0	596,1
KF	+17,6	810,4	828,0	CsF	+37,7	744,7	782,3
KCl	—17,2	702,8	685,6	CsI	—33,1	604,8	571,8
KBr	—20,1	678,5	658,4				

10.6.2. Энергия сольватации отдельных ионов

Если в растворе электролита энергия сольватации каждого из ионов постоянна и не зависит от природы второго иона, то энергию сольватации электролита можно представить в виде

$$\bar{q}_k^{(c)} = \tau_+ \bar{q}_+^{(c)} + \tau_- \bar{q}_-^{(c)}. \quad (10.40)$$

Выше было дано определение энергии сольватации как энергии, выделяющейся при переносе ионов данного типа из газовой фазы в раствор. При таком переносе ионы переходят через фазовую границу между газом и раствором, на которой действует поверхностный потенциал раствора $\chi \equiv \psi^{(p-p)} - \psi^{(газ)}$. При этом выделяется дополнительная энергия (в расчете на один моль ионов) $\bar{q}_j^{(\chi)} \approx \bar{w}_j^{(\chi)} = -z_j F \chi$. Поэтому различают два вида энергии сольватации ионов: химическую энергию сольватации $\bar{q}_j^{(c, хим)}$, характеризующую только взаимодействие иона с растворителем, и реальную энергию сольватации $\bar{q}_j^{(c, реал)}$, в которой дополнительно учитывается переход ионов через поверхностный слой. Связь между этими параметрами следующая:

$$\bar{q}_j^{(c, реал)} = \bar{q}_j^{(c, хим)} - z_j F \chi. \quad (10.41)$$

Для электролита в целом эффекты перехода катионов и анионов через поверхностный слой взаимно компенсируются и уравнение (10.40) остается справедливым при подстановке значений как химических, так и реальных энергий сольватации ионов.

Возникает вопрос о возможности экспериментального определения энергий сольватации отдельных ионов. Понятно, что если известно это значение хотя бы для одного из видов ионов, то по значениям энергий сольватации соответствующих соединений можно определить значения $\bar{q}_j^{(c)}$ для любых других ионов.

Существует несколько способов теоретического расчета значений энергии сольватации отдельных ионов или расчета их из косвенных экспериментальных данных.

Теоретический расчет энергии сольватации ионов. Первый способ такого расчета был предложен Борном в 1920 г. Раствор рассматривают как сплошную однородную среду с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ . Перенос иона из вакуума в раствор мысленно разделяют на три стадии: 1) удаление электрического заряда с иона в вакууме; 2) перенос незаряженной частицы из вакуума в раствор; 3) обратное заряджение частицы в растворе. Так как рассматривают только электростатические, а не химические силы, работа второй стадии равна нулю. Для расчета работ разряда и заряджения частицы принимают, что она представляет собой шар радиуса r_j . При наличии заряда Q , согласно уравнению (2.4), потенциал поверхности шара ($r=r_j$) $\psi(r_j)$ будет равен $Q/4\pi\epsilon_0\epsilon r_j$. Для увеличения заряда шара на dQ необходимо затратить на работу $d\omega = -d\bar{w} = \psi(r_j)dQ$. Отсюда находим для работы третьей стадии — заряджения иона в растворе от $Q=0$ до $Q=z_jQ_0$

$$\bar{w}_j^{(з)} = - \int_0^{z_j Q_0} \psi(r_j) dQ = -z_j^2 Q_0^2 / 8\pi\epsilon_0\epsilon r_j. \quad (10.42)$$

Работа разряда иона в вакууме (первая стадия) определяется аналогичным выражением, но со значением $\epsilon=1$.

Таким образом, получаем для общей работы переноса иона из вакуума в раствор (в расчете на моль ионов)

$$\bar{w}_j^{(c)} = N_A \sum \bar{w}_j^{(i)} = (N_A z_j^2 Q_0^2 / 8\pi\epsilon_0 r_j) [1 - (1/\epsilon)]. \quad (10.43)$$

Для перехода от работы к теплоте переноса воспользуемся уравнением Гиббса — Гельмгольца (3.63). Единственным параметром в уравнении (10.43).

зависящим от температуры, является ϵ . Выражение для теплоты переноса принимает вид

$$\bar{q}_j^{(c)} = (N_A z_j^2 Q_0^2 / 8 \pi \epsilon_0 r_j) [1 - (1/\epsilon) - (T/\epsilon^2) d\epsilon/dT]. \tag{10.44}$$

Как показывает сопоставление с опытными данными, уравнение Борна (10.44) приводит к завышенным значениям $\bar{q}_j^{(c)}$. Недостатком модели Борна является то, что даже на близких расстояниях от иона растворитель рассматривают как сплошную среду с неизменным объемным значением параметра ϵ . Между тем молекулы растворителя в первой сольватной оболочке сильно ориентированы и нельзя не учитывать реальной структуры этой оболочки. В моделях, развитых Дж. Берналом и Р. Фаулером в 1933 г., а также другими авторами, растворитель вокруг иона условно делят на две части — первичную оболочку, в которой находятся h_j молекул растворителя, и остальную часть, которую, как и в модели Борна, рассматривают как непрерывную среду. Обозначим через μ_0 — дипольный момент молекулы растворителя, через r_0 — ее радиус. Электростатическая энергия взаимодействия иона с h_j молекулами растворителя в первичной оболочке в расчете на моль выражается следующим образом [ср. с уравнением (2.7)]

$$\bar{w}^{(\text{перв})} = N_A h_j \mu_0 z_j Q_0 / 4 \pi \epsilon_0 (r_j + r_0)^2. \tag{10.45}$$

Взаимодействие с остальной частью растворителя определяется уравнением Борна, но с учетом, что молекулы этой части растворителя расположены на расстоянии больше $r_j + 2r_0$.

Кроме этих взаимодействий необходимо учитывать, что для реорганизации молекул растворителя требуется затрата некоторой энергии $\bar{w}^{(\text{реорг})}$. Расчеты показывают, что для воды эта энергия равна $-(60 \div 120)$ кДж/моль.

Расчет энергии сольватации из экспериментальных данных. Энергия сольватации отдельных ионов может быть рассчитана из опытных данных по энергиям сольватации электролита при определенных допущениях. Если считать, что энергия сольватации иона зависит только от его кристаллографического радиуса (как это предполагается в модели Борна), то для ионов K^+ и F^- , имеющих близкие значения этих радиусов $0,133 \pm 0,002$ нм, она должна быть одинаковой. Следовательно, в водных растворах $\bar{q}_{K^+}^{(c)} = \bar{q}_{F^-}^{(c)} = (1/2) \bar{q}_{KF}^{(c)} = -414,0$ кДж/моль. С помощью этих значений далее можно определить значения для других ионов. По другим представлениям, одинаковые энергии сольватации имеют ионы Cs^+ и I^- : $\bar{q}_{Cs^+}^{(c)} = \bar{q}_{I^-}^{(c)} = (1/2) \bar{q}_{CsI}^{(c)} = -285,9$ кДж/моль. Меньшее значение радиуса иона цезия (0,169 нм вместо 0,215 нм) компенсирует несимметричность молекул воды.

Значения теплот гидратации ряда ионов, вычисленные упомянутыми способами на основании теоретических моделей и опытных данных, приведены в табл. 10.3. Как видно, в общем наблюдается некоторое соответствие, однако в отдельных случаях расхождение велико. Это связано с несовершенством теоретических представлений, используемых для расчетов.

Таблица 10.3. Теплоты гидратации отдельных ионов (кДж/моль) и числа гидратации h_j

Ион	$r_{\text{крист}}, \text{ нм}$	Расчет		Опытные данные		h_j
		ур. (10.44)	усоверш.	по KF	по CsI	
Li^+	0,060	1162,4	670,1	612,4	529,9	5—6
Na^+	0,095	734,6	498,9	497,7	415,2	6—7
K^+	0,133	524,5	378,8	414,0	331,5	4
Rb^+	0,148	473,4	342,8	392,6	310,1	3
Cs^+	0,169	412,7	300,5	368,4	285,9	1—2
F^-	0,136	513,2	329,0	414,0	496,5	2—5
Cl^-	0,184	385,5	237,8	271,6	354,1	0—3
Br^-	0,195	357,9	216,0	244,4	326,9	0—2
I^-	0,216	323,1	187,1	203,4	285,9	0—1

10.6.3. Число сольватации

Существуют разные способы определения числа сольватации h_i и (или) радиуса первичной сольватной оболочки, например: 1) сопоставление значений истинных и кажущихся чисел переноса ионов; 2) определение стоксовского радиуса ионов [уравнение (10.23)]; 3) измерение сжимаемости раствора [в присутствии ионов из-за уменьшения удельного объема воды (электрострикции воды) уменьшается ее коэффициент сжимаемости] и др. Точность этих методов не очень велика.

Значения h_i для разных ионов колеблются от 0 до 15 (см. табл. 10.3). Как правило, чем меньше истинный (кристаллографический) радиус иона, тем больше число сольватации. Поэтому общие (эффективные) размеры разных гидратированных ионов выравниваются. Этим объясняются близкие значения подвижностей или коэффициентов диффузии разных ионов в растворе. Числа сольватации для катионов (размеры которых сравнительно невелики) обычно больше, чем для анионов. В то же время для больших катионов типа $N(C_4H_9)_4^+$ число гидратации равно нулю.

10.6.4. Гидратация протонов

Поведение протонов в водных растворах сильно отличается от поведения других ионов, а также от поведения протонов в органических растворителях. Энергия гидратации протона (около 1100 кДж/моль) и их подвижность в водных растворах превышают соответствующие параметры других ионов в 2—4 раза.

Эти особенности объясняются тем, что протон взаимодействует с одной из молекул воды не только электростатически, но и ковалентно. При этом образуется новая химическая частица — ион гидроксония H_3O^+ . Существование таких ионов в газовой фазе доказано масс-спектрометрическими измерениями, а в твердой фазе — с помощью рентгенографии и ЯМР. Связь $H^+—H_2O$ имеет энергию 712 кДж/моль, что составляет почти две трети энергии гидратации протона.

Образовавшаяся частица H_3O^+ гидратируется далее обычным образом. В первичной оболочке находятся три молекулы воды, связанные электростатическими силами и частично водородными связями, т. е. ион с первичной оболочкой имеет состав $H_9O_4^+$.

Связи $H^+—H_2O$ имеют характерную особенность: хотя энергия связи велика, протон легко перескакивает от одной молекулы воды в гидратном комплексе к соседней. Этот перескок носит квантовый характер и происходит только при благоприятной взаимной ориентации молекул воды. Если в растворе действует электрическое поле, перескок происходит преимущественно в направлении поля. Таким образом, в растворах с ионами гидроксония действуют два механизма переноса:

а) перенос гидратированных ионов гидроксония (аналогичный переносу других видов ионов) и б) перенос негидратированных протонов вдоль сравнительно малоподвижного скелета из ориентированных молекул воды. Второй механизм напоминает механизм переноса тока, предложенный Гротгусом в начале прошлого века. В результате совместного действия этих двух механизмов подвижность протонов в водных растворах больше подвижности других ионов.

Аналогичным образом объясняют повышенную подвижность ионов гидроксила.

10.7. АКТИВНОСТЬ РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

10.7.1. Способы описания термодинамики реальных растворов

Термодинамические свойства реальных растворов электролитов можно охарактеризовать с помощью различных параметров — активности растворителя a_0 , его осмотических коэффициентов g или Φ , активности растворенного вещества a_k , среднеионных активностей a_{\pm} , а также соответствующих значений коэффициентов активности.

В растворах электролитов необходимо учитывать увеличение общего количества частиц в результате диссоциации и проводить четкое различие между аналитическими концентрациями c_k исходных соединений без учета их диссоциации и реальными концентрациями c_i ионов и недиссоциированных молекул. Суммарные концентрации c_0 , m_0 и Z_0 , фигурирующие в уравнениях для коллигативных свойств, определяются всеми частицами в растворе, т. е. связаны с реальными концентрациями. Для бинарных растворов сильных электролитов $m_0 = \tau_1 m_1$. Поэтому, например, уравнение (10.9) для связи активности и практического осмотического коэффициента растворителя для таких растворов приобретает вид

$$-\ln a_0 = \Phi M_0 \tau_1 m_1. \quad (10.46)$$

Значения активностей растворителя и растворенных веществ связаны между собой уравнением (3.16) Гиббса — Дюгема, которое для бинарных растворов можно представить в виде

$$n_0 d \ln a_0 + n_1 d \ln a_1 = 0. \quad (10.47)$$

Это уравнение позволяет в принципе рассчитать значение a_1 , если известны значения a_0 для разных концентраций. Разделяя обе части уравнения на n_1 и учитывая, что $m_1 = n_1/n_0 M_0$, находим

$$-d \ln a_1 = (1/M_0 m_1) d \ln a_0. \quad (10.48)$$

Для расчета значения $\ln a_1$ необходимо проинтегрировать это уравнение от $m_1 = 0$ до m_1 . Прямое интегрирование невоз-

можно, поскольку при $m_1=0$ значение правой части уравнения стремится к бесконечности. Поэтому для интегрирования необходимо перейти к другим переменным. Для этого можно использовать практический осмотический коэффициент Φ . Продифференцировав уравнение (10.46), получаем

$$-d \ln a_0 = M_0 \tau_1 (\Phi dm_1 + m_1 d\Phi). \quad (10.49)$$

Подставляя это значение $d \ln a_0$ в уравнение (10.48), интегрируя от 0 до m_1 и учитывая, что при $m_1=0$ коэффициент $\Phi=1$, находим

$$(1/\tau_1) \ln a_1 (= \ln a_{\pm}) = (\Phi - 1) + \int_0^{m_1} \Phi d \ln m_1. \quad (10.50)$$

10.7.2. Способы определения активности растворов электролитов

Существуют два подхода для определения активности электролита в растворе: а) измерение активности растворителя и последующий пересчет по уравнению Гиббса — Дюгема и б) непосредственное измерение активности растворенного вещества.

Активность растворителя можно определить путем измерения давления насыщенных паров над раствором. Такие измерения довольно кропотливы и их точность при концентрациях меньше 0,1—0,5 М недостаточна для получения достоверных данных, поэтому этот метод применяют только для концентрированных растворов. Значения активности можно также определить по снижению температуры замерзания или повышению температуры кипения раствора. Изменение этих температур необходимо фиксировать с точностью около 0,0001 К, что вполне не достижимо. Этот способ используют главным образом для растворов с концентрацией не более 1 М.

Непосредственное измерение активности растворенного электролита основано на изучении равновесий, в которых данное вещество участвует. Параметры этих равновесий — коэффициенты распределения, константы равновесия, э. д. с. гальванических цепей — определяют для разных концентраций. Затем эти данные экстраполируют до очень малых концентраций, при которых активность совпадает с концентрацией, а коэффициент активности обращается в единицу.

Рассмотрим два примера таких равновесий.

Электрохимическая цепь без переноса. Предположим, что нужно определить активность растворов HCl разной концентрации. Составим гальваническую цепь с водородным и с каломельным электродами



Электродвижущая сила этой цепи определяется уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - (RT/F) \ln a_1. \quad (10.52)$$

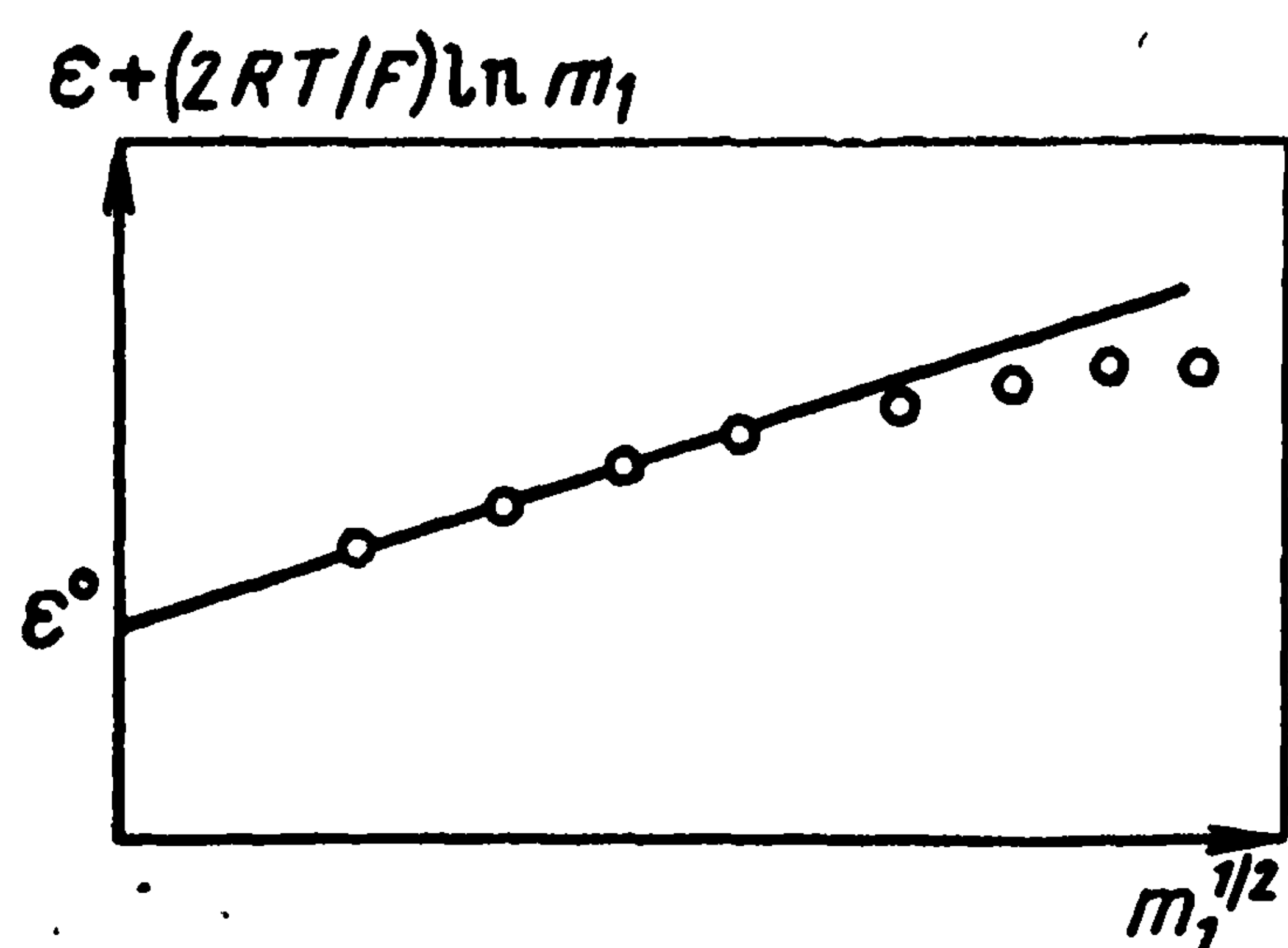


Рис. 10.11. Способ экстраполяции экспериментальных данных для определения коэффициентов активности

Учитывая, что в данном случае $a_1 = \gamma_{\pm}^2 m_1^2$, можно это уравнение также представить в виде

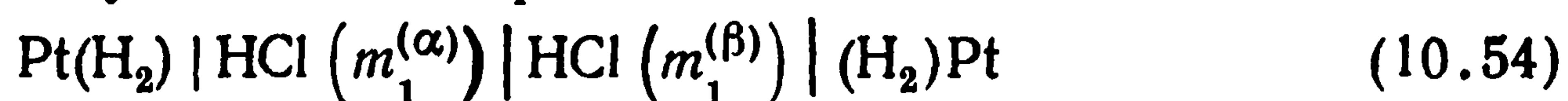
$$\varepsilon + (2RT/F) \ln m_1 = \varepsilon^\circ - (2RT/F) \ln \gamma_{\pm}. \quad (10.53)$$

Опытным путем определяют значение ε при разных значениях m_1 . Затем изображают графически зависимость левой части уравнения (10.53) от концентрации и экстраполируют полученную кривую до нулевой концентрации, т. е. в область идеальных растворов, где $\ln \gamma_{\pm} = 0$ (рис. 10.11). Таким образом определяют значение ε° . Зная это значение, можно по уравнению (10.53) легко найти значения γ_{\pm} для любой исследованной концентрации раствора.

Точность этого метода зависит от правильности экстраполяции опытных данных. Связанную с экстраполяцией ошибку можно уменьшить, откладывая опытные данные не как функцию концентрации, а как функцию корня квадратного от концентрации. В этом случае, как будет показано ниже, опытные данные для разбавленных растворов ложатся на прямую, которую можно экстраполировать до нулевой концентрации с большей точностью, чем кривую.

Электрохимическая цепь с переносом. Преимущество этой разновидности метода состоит в том, что здесь можно использовать только один вид обратимого электрода. Однако для этого метода должны быть известны значения чисел переноса для ионов данного электролита в исследуемом интервале концентраций.

Так, для определения активности растворов HCl используют концентрационную цепь с переносом



(или аналогичную цепь с двумя каломельными электродами). Проводят серию измерений э. д. с. данной цепи при изменении концентрации $m_1^{(\beta)}$, но при сохранении постоянной концентрации $m_1^{(\alpha)}$. Из уравнения (5.38) следует, что в данном случае

$$d \ln a_{\pm}^{(\beta)} = (F/2RT) (d\varepsilon/t_-). \quad (10.55)$$

Интегрируя это уравнение от значения $m_1^{(\alpha)}$ до разных заданных значений $m_1^{(\beta)}$ и учитывая, что $a_{\pm}^{(\beta)} = \gamma_{\pm}^{(\beta)} m_1^{(\beta)}$, получим

$$(F/RT) \int_{\alpha}^{\beta} (1/t_-) d\varepsilon - 2 \ln m_1^{(\beta)} = 2 \ln \gamma_{\pm}^{(\beta)} - \ln a_1^{(\alpha)}. \quad (10.56)$$

Интеграл в левой части может быть вычислен (например, графически), если известна зависимость t_- и ε от концентрации

$m_1^{(B)}$. Откладывая, как и в предыдущем случае, зависимость левой части уравнения (10.56) от $[m_1^{(B)}]^{1/2}$ и экстраполируя ее до $m_1^{(B)}=0$, находим значение $\ln a_1^{(a)}$. Зная этот параметр, можно вычислить $\gamma_{\pm}^{(B)}$ для любого из исследованных растворов.

Указанным путем определяют стехиометрические коэффициенты активности ионов $\gamma_{\pm} (=af_{\pm})$. Определение значений a и f_{\pm} в отдельности (для слабых электролитов) связано с трудностями.

10.7.3. Зависимость коэффициента активности от концентрации

В настоящее время найдены значения активности для бинарных растворов большинства электролитов. Значения, определенные разными методами, как правило, хорошо совпадают (разброс не более 0,5%). Эти данные приведены в специальных таблицах в виде зависимости коэффициента γ_{\pm} от моляльной концентрации m_k .

На рис. 10.12 представлены такие зависимости для бинарных растворов ряда сильных электролитов, а также для сравнения для растворов некоторых неэлектролитов (коэффициенты f_k). Как видно, в растворах электролитов значения коэффициентов активности меняются в значительно более широких пределах, чем в растворах неэлектролитов. В разбавленных растворах электролитов значения γ_{\pm} при увеличении концентрации всегда уменьшаются. Для многих (но не для всех) электролитов эти значения проходят через минимум и при

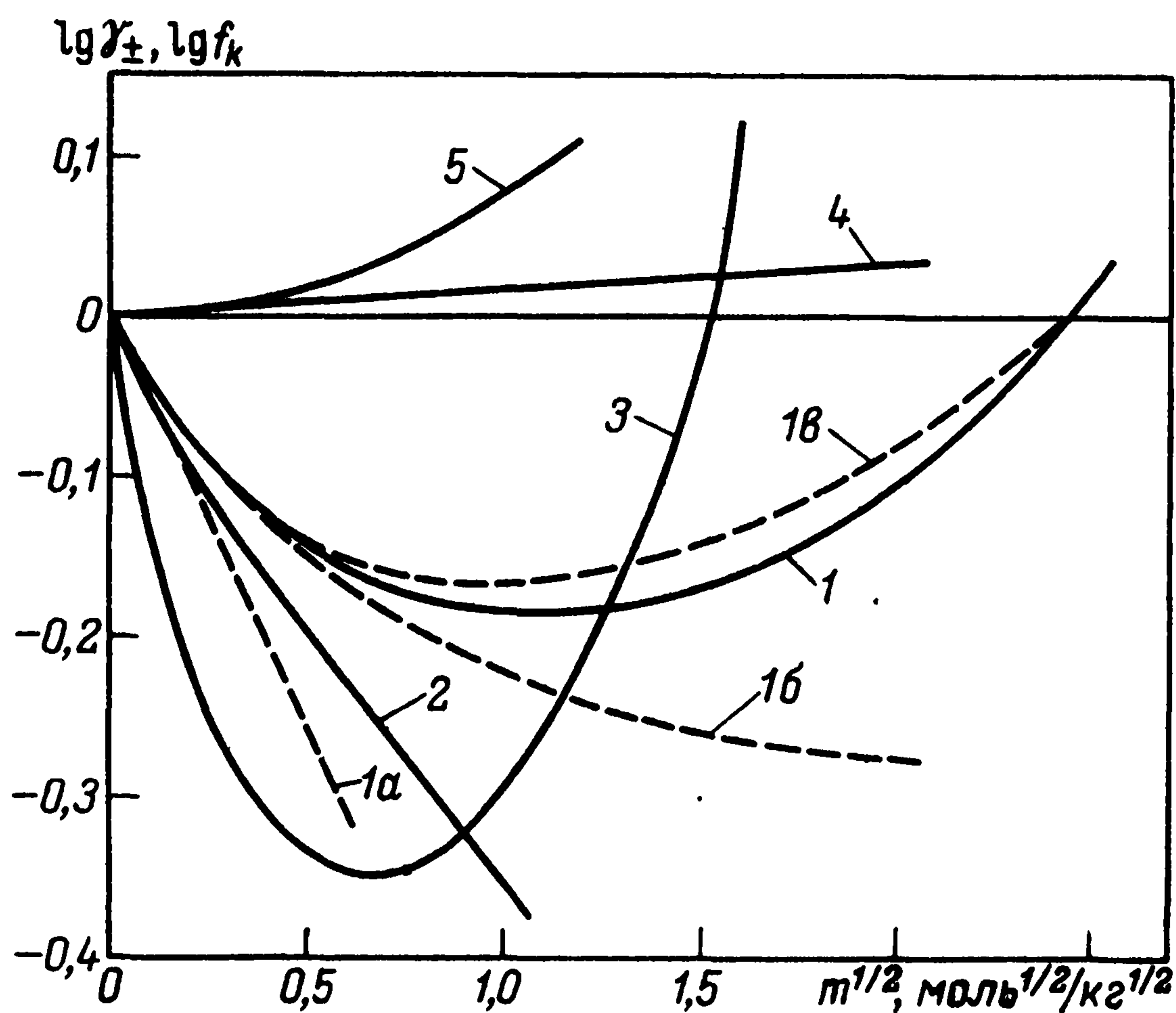


Рис. 10.12. Зависимость среднеионного коэффициента активности от моляльности для растворов:

1 — NaCl; 2 — KNO₃; 3 — CaCl₂; 4 — глицерин; 5 — глицин. Пунктир — расчетные кривые для растворов 1-1-валентных электролитов по уравнениям: 1a — (10.79), 1b — (10.83), 1c — (10.84)

дальнейшем увеличении концентрации возрастают. В ряде случаев в концентрированных растворах достигаются очень высокие значения γ_{\pm} . В других случаях эти значения меняются сравнительно мало или монотонно снижаются. Наиболее высокое значение $\gamma_{\pm}=1457$ получено для раствора $5,5m\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, наиболее низкое (для сильных электролитов) $\gamma_{\pm}=0,0168$ — для раствора $2,5m\text{CdI}_2$.

Индивидуальные различия разных электролитов проявляются главным образом в концентрированных растворах; в области разбавленных растворов имеются четко выраженные общие закономерности. Если отложить опытные данные в координатах $\lg \gamma_{\pm} - c_k^{1/2}$, то, как видно из рис. 10.12, в области очень разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость:

$$-\lg \gamma_{\pm} = k \sqrt{c_k}. \quad (10.57)$$

Характерно, что в этой области кривые для электролитов одинакового валентного типа практически совпадают, т. е. значения коэффициента активности при данной концентрации зависят только от валентного типа электролита, но не от его природы.

В 1921 г. Г. Льюис и М. Рэндал при изучении активностей в многокомпонентных системах установили, что в области разбавленных растворов при добавлении постороннего электролита изменение активности данного вещества определяется только концентрацией и валентным типом добавляемого вещества, но не его природой. Для количественной характеристики раствора они ввели понятие ионной силы раствора

$$I_c = (1/2) \sum c_j z_j^2, \quad (10.58)$$

где c_j — реальные концентрации ионов (без учета недиссоциированных молекул).

Ими был сформулирован закон ионной силы, согласно которому «в области разбавленных растворов коэффициент активности данного сильного электролита имеет одинаковое значение во всех растворах с одинаковой ионной силой».

В 1922 г. Я. Бренстед установил эмпирическую зависимость для коэффициентов активности в разбавленных растворах электролита

$$-\lg \gamma_{\pm} = z_+ |z_-| h \sqrt{I_c}, \quad (10.59)$$

где h — константа, не зависящая от природы и зарядности электролита и равная приблизительно $0,50 \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$.

Уравнение (10.57) можно рассматривать как частный случай более общего уравнения (10.59); так как для бинарных

растворов сильных электролитов $I_c = (1/2) (\tau_+ z_+^2 + \tau_- z_-^2) c_k$. Для бинарных растворов 1—1-, 1—2- и 2—2-валентных электролитов значения I_c равны соответственно c_k , $3c_k$ и $4c_k$. Отсюда следует, что коэффициенты k в уравнении (10.57) для этих электролитов равны h , $3,46h$ и $8h$.

10.7.4. Физический смысл коэффициента активности

Отклонение системы от идеального состояния вызвано наличием сил взаимодействия между отдельными частицами, входящими в нее.

Зависимость химического потенциала частицы от ее концентрации может быть представлена в виде

$$\mu_j = \mu_{a,j}^\circ + RT \ln c_j + RT \ln f_j. \quad (10.60)$$

Последний член правой части

$$\omega_{вз,j} \equiv RT \ln f_j \quad (10.61)$$

(кДж/моль) представляет собой энергетический вклад этого взаимодействия; для идеальных растворов он равен нулю.

Если между частицами существуют силы отталкивания, химический потенциал их возрастает (необходимо затратить дополнительную энергию $\omega_{вз,j} > 0$, чтобы вместить частицы в заданный объем) и, следовательно, коэффициент активности будет больше единицы. При наличии сил притяжения коэффициент активности будет меньше единицы.

На ионы в растворе действуют два рода сил: силы взаимодействия с растворителем (сольватации) и силы электростатического взаимодействия с другими ионами. Межионные силы уменьшаются по мере разбавления раствора, когда среднее межионное расстояние увеличивается; в очень разбавленных растворах вклад их мал. В то же время сольватация имеет место и в очень разбавленных растворах, так как каждый ион всегда окружен молекулами растворителя. При определении активности ионов стандартное состояние выбирают, исходя из условия (3.20), и считают предельно разбавленный раствор идеальным, несмотря на наличие в нем сольватационного взаимодействия. Это означает, что энергия сольватации, которая в первом приближении не зависит от концентрации, включена в стандартный химический потенциал μ_j° и не влияет на активность.

Таким образом, коэффициенты активности в растворах определяются в основном энергией межионного электростатического взаимодействия $\omega_{e,j}$. Только в концентрированных растворах, когда возможно изменение условий сольватации, необходимо дополнительно учитывать изменение (но не наличие) энергии сольватации, а также появление неэлектростатических межионных взаимодействий.

10.8. ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ МЕЖИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Целью физических теорий растворов является количественный расчет межионных взаимодействий, т. е. теоретический расчет коэффициентов активности.

В ионной кристаллической решетке энергия электростатического взаимодействия между ионами велика по сравнению с тепловой энергией RT , поэтому ионы жестко пространственно фиксированы и расположены упорядоченно. В разбавленных растворах неэлектролитов силы взаимодействия между растворенными частицами практически отсутствуют, и взаимное расположение частиц из-за теплового движения в каждый данный момент случайно, неупорядоченно. Растворы электролитов занимают промежуточное положение: между ионами действуют сравнительно небольшие электростатические силы, энергия которых сравнима с энергией теплового движения. В них наблюдается некоторая степень упорядоченности ближнего порядка — на небольшом расстоянии от заданного иона более вероятно нахождение иона противоположного знака. В результате между ионами на близких расстояниях превалируют силы притяжения и, следовательно, $w_{e,j} < 0$.

Первую попытку статистического расчета распределения ионов в растворе при учете электростатического взаимодействия и теплового движения предпринял С. Мильнер в 1912 г. Используемые им математические приемы были очень сложны.

Дж. Гош предложил в 1918 г. рассчитывать энергию электростатического взаимодействия ионов с помощью уравнения Борна (10.39), считая, что ионы распределены в растворе жестко, наподобие расположения в кристаллической решетке, но учитывая при этом реальные межионные расстояния. Полученная им зависимость близка к экспериментальной (10.57), но отличается показателем при концентрации. Однако использованная модель физически необоснованна, поскольку в ней не учитывается искажающее влияние теплового движения ионов на их распределение в растворе.

Значительного успеха в развитии теории электростатических межионных взаимодействий в растворе достигли в 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель, которые ввели понятие о ионной атмосфере для характеристики усредненного распределения ионов. В первоначальном виде теорию применяли для полностью диссоциированных электролитов, поэтому ее называли теорией сильных электролитов.

10.8.1. Ионная атмосфера

В теории Дебая — Хюккеля (Д. — Х.) рассматривают взаимодействие определенного центрального иона m с остальными ионами в растворе, в том числе и с другими ионами той же природы. В непосредственной близости от центрального иона в результате электростатических сил расположен избыток ионов другого знака, который создает некоторый объемный

заряд, компенсирующий заряд центрального иона. Этот объемный заряд, расположенный вокруг центрального иона (рис. 10.13), называют ионной атмосферой или ионным облаком.

Ионная атмосфера имеет размытое (диффузное) строение. Из-за теплового движения нельзя говорить о точном расположении других ионов относительно центрального иона, а только о вероятности нахождения их в определенном месте или об усредненной во времени концентрации их в этом месте (заряд ионной атмосферы «размазан» вокруг центрального иона). В теории Д. — Х. взаимодействие центрального иона с конкретными (дискретными) окружающими ионами заменяют его взаимодействием с ионной атмосферой, т. е. с непрерывной средой.

Важнейшие параметры ионной атмосферы — плотность зарядов Q_V и электростатический потенциал ψ в разных точках. Для каждого из этих параметров подразумевают усредненное во времени значение. Эти значения зависят только от расстояния r от центрального иона, но не от пространственного направления. Для такой системы удобно использовать полярную (сферическую) систему координат с центром в месте нахождения центрального иона; тогда каждую точку можно охарактеризовать одной-единственной координатой r . Свойства окружающего пространства описывают распределением плотности объемного заряда ионной атмосферы $Q_V(r)$, электростатического потенциала $\psi(r)$ и других параметров.

Из-за теплового движения центрального иона рассматриваемая система координат непрерывно перемещается в пространстве. Так, при движении катиона в точке на расстоянии r от него всегда имеется определенная усредненная плотность отрицательных зарядов $Q_V(r)$. Вместе с тем в каждой неподвижной точке раствора, например, фиксированной относительно стенок сосуда, равновероятно появление как положительных, так и отрицательных зарядов. Поэтому, в отличие от плотности зарядов в точке в движущейся системе координат в неподвижной точке усредненная во времени плотность зарядов равна нулю, а усредненный потенциал постоянен. Таким образом, ионная атмосфера реально существует только в движущейся системе координат центрального иона.

Общий заряд ионной атмосферы $Q_{\text{атм}}$ можно вычислить, интегрируя плотность зарядов по всему ее объему. Так как система электронейтральна, общий заряд ионной атмосферы равен по модулю, но обратен по знаку заряду центрального иона $z_m Q_0$. Плотность зарядов постоянна в элементарном объеме $dV = 4\pi r^2 dr$, заключенном между двумя сферическими поверхностями с радиусами r и $r + dr$. Поэтому

$$Q_{\text{атм}} = -z_m Q_0 = \int_{(V)} Q_V dV = 4\pi \int_0^{\infty} Q_V(r) r^2 dr. \quad (10.62)$$

Электростатический потенциал ψ в каждой точке отсчитывают от усредненного потенциала раствора, принимаемого равным нулю. Общее значение потенциала $\psi_0(r)$ можно представить как сумму двух составляющих, обусловленных соответственно центральным ионом, $\psi_m(r)$, и ионной атмосферой, $\psi_{атм}(r)$:

$$\psi_0(r) = \psi_m(r) + \psi_{атм}(r). \quad (10.63)$$

Потенциал, связанный с центральным ионом, определяется уравнением (2.4). Одна из задач физической теории межионного взаимодействия — расчет потенциала ионной атмосферы.

10.8.2. Предельный закон Дебая — Хюккеля

В пространстве, окружающем центральный ион, общее значение электростатического потенциала ψ_0 и плотность зарядов Q_V связаны уравнением Пуассона (2.3). В используемой системе координат это уравнение имеет вид

$$(1/r^2) [d(r^2 d\psi_0/dr)/dr] = -Q_V/\epsilon_0\epsilon. \quad (10.64)$$

Для расчета параметров ψ_0 и Q_V в отдельности необходимо второе уравнение, связывающее эти параметры. Для вывода такого уравнения Дебай и Хюккель приняли, что концентрация ионов c_j определяется уравнением распределения Больцмана

$$c_j = c_j^\circ \exp(-w_{п}/RT) = c_j^\circ \exp(-z_j F \psi_0/RT), \quad (10.65)$$

где c_j° — усредненная по всему объему концентрация; $w_{п} = z_j F \psi_0$ — потенциальная энергия ионов в данной точке.

Разный характер распределения катионов и анионов (из-за разного знака z_j) вызывает появление объемного заряда. Согласно уравнению (1.1),

$$Q_V = F \sum z_j c_j = F \sum z_j c_j^\circ \exp(-z_j F \psi_0/RT), \quad (10.66)$$

где суммирование распространяется на все ионы, в том числе $j=m$.

Если скомбинировать уравнения (10.64) и (10.66), получается нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка относительно $\psi_0(r)$, решение которого связано с большими математическими трудностями. Поэтому в теории Д. — Х. применяют упрощенное уравнение: экспоненциальные множители уравнения (10.66) разлагают в ряд и используют только первые два члена каждого ряда. С учетом условия электронейтральности (1.2) и с использованием ионной силы I_c это уравнение можно представить в виде

$$Q_V = F \sum z_j c_j^\circ (1 - z_j F \psi_0/RT) = -(2F^2 I_c/RT) \psi_0. \quad (10.67)$$

Такое упрощение допустимо только для достаточно малых значений $z_j F \psi_0/RT$, например, с точностью до 10% для значений $|\psi_0| < RT/2z_j F = 12.5/z_j$ мВ. Хотя при этом область приме-

нения уравнения (10.67) ограничена, его условно применяют и для более высоких значений $|\psi_0|$.

Объединяя уравнения (10.64) и (10.67), находим основное дифференциальное уравнение теории Дебая — Хюккеля:

$$(1/r^2) [d(r^2 d\psi_0/dr)/dr] = \kappa^2 \psi_0, \quad (10.68)$$

где константа κ (м^{-1}) объединяет параметры, не зависящие от координат,

$$\kappa^2 \equiv 2F^2 I_c / RT \epsilon_0 \epsilon. \quad (10.69)$$

Данное уравнение имеет общее решение

$$\psi_0(r) = (C_1/r) \exp(\kappa r) + (C_2/r) \exp(-\kappa r). \quad (10.70)$$

Для нахождения значений констант интегрирования C_1 и C_2 необходимо сформулировать граничные условия. На больших расстояниях от центрального иона ($r \rightarrow \infty$) значение ψ_0 равно нулю, поэтому $C_1 = 0$. В качестве второго граничного условия можно использовать уравнение (10.62). Подставляя в выражение для Q_v [уравнение (10.67)] значение ψ_0 [второй член правой части уравнения (10.70)] и интегрируя по частям от $r=0$ до $r=\infty$, находим

$$C_2 = z_m Q_0 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon. \quad (10.71)$$

Таким образом,

$$\psi_0(r) = (z_m Q_0 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon r) \exp(-\kappa r). \quad (10.72)$$

Потенциал ионной атмосферы мы находим, вычитая в соответствии с уравнением (10.63) значение потенциала центрального иона из общего значения потенциала $\psi_0(r)$

$$\psi_{\text{атм}}(r) = (z_m Q_0 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon r) [\exp(-\kappa r) - 1]. \quad (10.73)$$

Отсюда следует для значения потенциала ионной атмосферы в точке нахождения центрального иона ($r=0$)

$$\psi_{\text{атм}}(0) = -z_m Q_0 / [4\pi \epsilon_0 \epsilon (1/\kappa)]. \quad (10.74)$$

Из этого уравнения видно, что потенциал $\psi_{\text{атм}}$ в точке $r=0$ имеет такое значение, как будто на расстоянии $1/\kappa$ находится точечный заряд $-z_m Q_0$ или, учитывая сферическую симметрию системы, как будто вся ионная атмосфера с этим зарядом сосредоточена на шаровой поверхности с радиусом $1/\kappa$ вокруг центрального иона. Поэтому параметр $r_D \equiv 1/\kappa$, имеющий размерность длины, называют эффективной толщиной ионной атмосферы или дебаевским радиусом (дебаевской длиной). Это один из важнейших параметров, характеризующих ионную атмосферу в заданных условиях.

Согласно уравнению (10.69), дебаевский радиус зависит от I_c (обозначая $B = F\sqrt{2}/(RT\epsilon_0\epsilon)$ и $B' \equiv 1/B$):

$$\kappa = B I_c^{1/2} \quad \text{или} \quad r_D = B' I_c^{-1/2}. \quad (10.75)$$

Если значение I_c выражено в моль/л (а не моль/м³), то для водного раствора при 25°C с учетом пересчетного множителя

$10^{3/2}$ параметры $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ л}^{1/2}/\text{м} \cdot \text{моль}^{1/2}$ и $B' \equiv 1/B = 3,04 \cdot 10^{-10} \text{ м} \cdot \text{моль}^{1/2}/\text{л}^{1/2}$. По мере уменьшения ионной силы (концентрации) раствора значение r_D растет: при значениях I_c , равных 1, 10^{-2} и 10^{-4} М оно составляет соответственно 0,3, 3 и 30 нм.

Уравнение для количественного расчета энергии взаимодействия $w_{e,m}$ центрального иона с ионной атмосферой можно вывести с помощью следующего мысленного опыта. Предположим, что в начальном состоянии центральный ион лишен своего заряда ($Q_m = 0$) и, следовательно, отсутствует ионная атмосфера и ее потенциал. Постепенно зарядим ион. В каждый момент времени значение $\psi_{\text{атм}}(0)$, согласно уравнению (10.74), пропорционально $-Q_m$: $\psi_{\text{атм}}(0) = -kQ_m$. Для подвода каждой последующей порции заряда dQ_m нужно затратить энергию $d w_{e,m} = \psi_{\text{атм}}(0) dQ_m = -kQ_m dQ_m$. Энергия, соответствующая полному заряджению иона от $Q_m = 0$ до $Q_m = z_m Q_0$, определяется (в расчете на моль ионов) выражением

$$w_{e,m} = -N_A k \int_0^{Q_m} Q_m dQ_m = -N_A k Q_m^2 / 2 = (N_A / 2) z_m Q_0 \psi_{\text{атм}}(0); \quad (10.76)$$

она очевидно равна искомой энергии взаимодействия.

С учетом уравнений (10.61), (10.74) и (10.75) выражение для коэффициента активности иона m принимает вид

$$-\lg f_m = A z_m^2 I_c^{1/2}, \quad \text{где } A \equiv N_A Q_0^2 B / 2,303 \cdot 8 \pi \epsilon_0 e. \quad (10.77)$$

Для водного раствора при 25°C $A = 0,51 \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$.

Это уравнение для расчета коэффициента активности отдельного иона m , т. е. параметра, недоступного опытному определению. Перейдем к значениям среднеионной активности. Согласно определению [ср. уравнение (3.27)],

$$-\lg f_{\pm} = -(1/\tau_k) (\tau_+ \lg f_+ + \tau_- \lg f_-). \quad (10.78)$$

Подставляя в (10.78) значения f_+ и f_- согласно уравнению (10.77) и учитывая, что из условия электронейтральности $\tau_+ z_+ = \tau_- |z_-|$ следует равенство $\tau_+ z_+^2 + \tau_- z_-^2 = \tau_k z_+ |z_-|$, окончательно находим

$$-\lg f_{\pm} = A z_+ |z_-| I_c^{1/2}. \quad (10.79)$$

Как видно из рис. 10.12, кривая 1а, это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные в очень разбавленных растворах сильных электролитов: для 1—1-валентных электролитов примерно до 10^{-2} М, для других электролитов до более низких концентраций. Оно правильно не только передает функциональную зависимость от зарядности ионов и от ионной силы раствора (а также независимость от индивидуальных свойств ионов), но и позволяет вычислить значение эмпирической постоянной h в уравнении (10.59).

Закономерность, выражаемая уравнением (10.79), получила название предельного закона Дебая — Хюккеля. Вывод этого уравнения был одним из первых случаев в физической химии, когда с помощью модельных представлений, построенных на молекулярном уровне, удалось сформулировать уравнение состояния реальной системы, позволяющее рассчитать ее свойства без использования эмпирических («подгоночных») констант. Это послужило причиной триумфального успеха теории. Хотя область ее применения ограничена диапазоном очень низких концентраций, эта теория имела большое значение для общего развития теории растворов электролитов. Последующие теоретические представления базировались на интерпретации отклонений свойств концентрированных растворов от свойств, предсказываемых предельным законом. Теория Д. — Х. служит одним из критериев справедливости любой более общей теории: при переходе к малым концентрациям она должна привести к уравнениям предельного закона Д. — Х.

10.8.3. Второе и третье приближения теории

Большой успех теории Д. — Х. вызвал многочисленные попытки дальнейшего ее усовершенствования и распространения на более концентрированные растворы.

В приведенном в разд. 10.8.2 выводе — первом приближении — не учитывались размеры ионов и они рассматривались как точечные заряды. Это нашло свое отражение в уравнении (10.62), где интегрирование проводилось, начиная с $r=0$, т. е. принималось, что другие ионы могут сколь угодно близко подойти к центральному иону.

Во втором приближении Дебай и Хюккель ввели представление о том, что центры ионов могут приблизиться друг к другу только на минимальное расстояние a , обусловленное размерами ионов. Математически это допущение выражается в том, что при $r < a$ плотность Q_v равна нулю, и в уравнении (10.62) интегрирование производится от $r=a$ до $r=\infty$. В результате изменяется значение константы интегрирования C_2 — вместо уравнения (10.71) получаем

$$C_2 = \frac{z_m Q_0 \exp(ax)}{4\pi\epsilon_0\epsilon (1 + ax)}. \quad (10.80)$$

Вывод уравнения для коэффициента активности повторяет предыдущий вывод уравнений (10.72) — (10.79). Выражение для распределения потенциала ионной атмосферы приобретает вид

$$\psi_{\text{атм}}(r) = (z_m Q_0 / 4\pi\epsilon_0\epsilon r) \{[\exp \kappa(a - r)] / (1 + \kappa) - 1\}. \quad (10.81)$$

Внутри шарового пространства радиуса a , по определению $Q_v=0$, поэтому значение потенциала ионной атмосферы здесь постоянно и равно значению в точке $r=a$:

$$\psi_{\text{атм}}(0) = \psi_{\text{атм}}(a) = -z_m Q_0 \kappa / 4\pi\epsilon_0\epsilon (1 + \kappa). \quad (10.82)$$

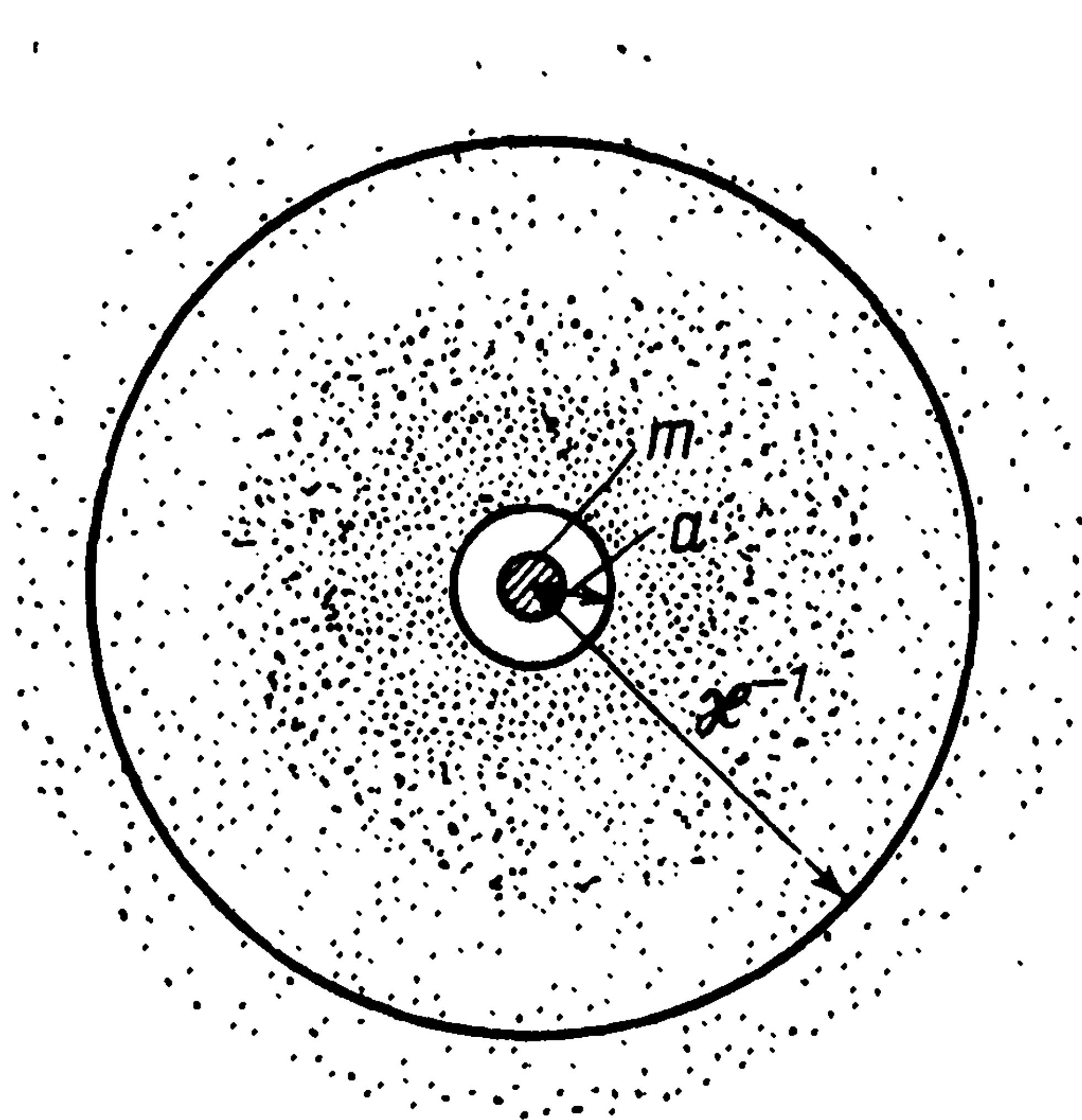


Рис. 10.13. Ионная атмосфера

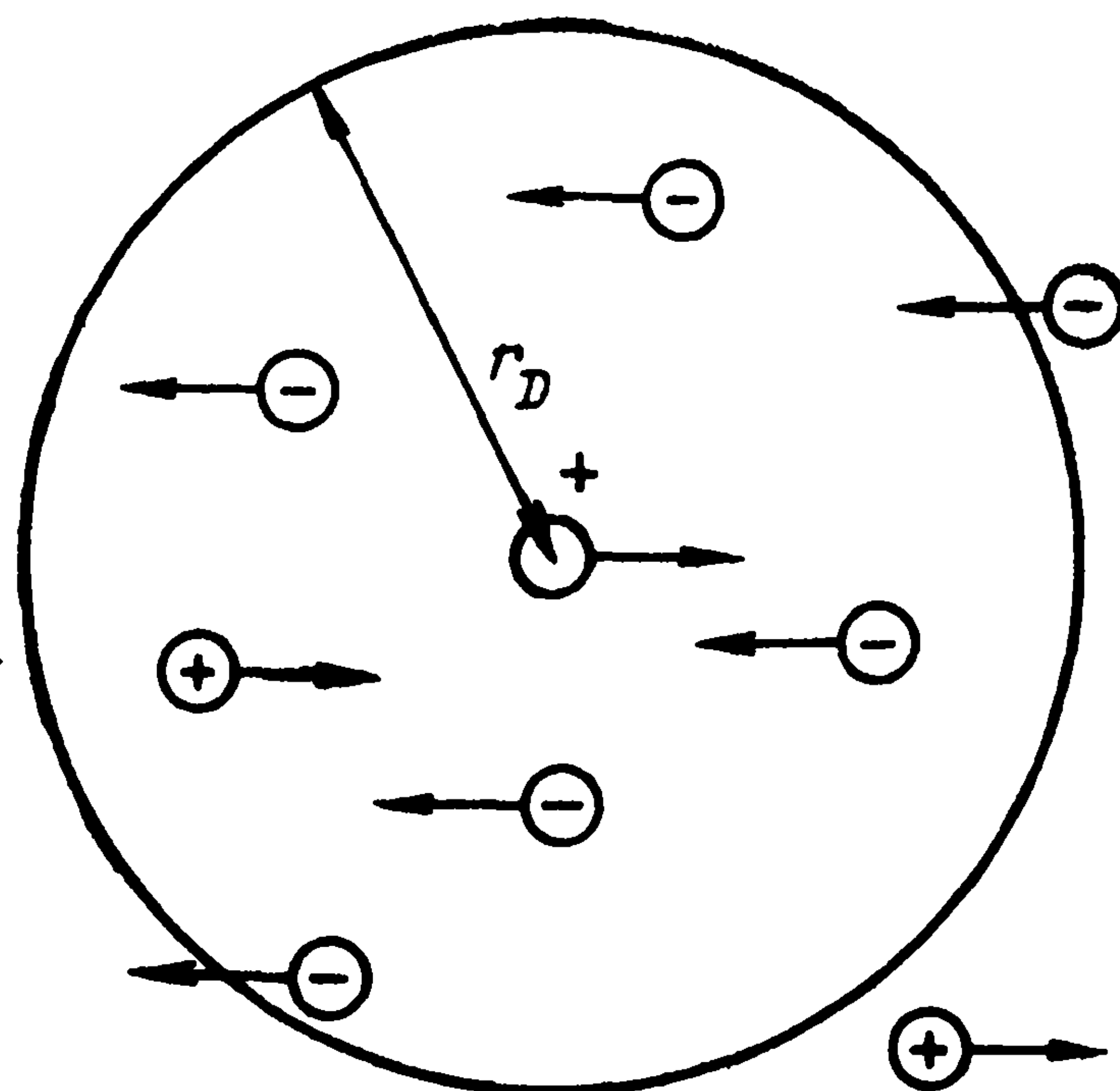


Рис. 10.14. Электрофоретический эффект

В итоге получаем для среднеионного коэффициента активности

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az_+ |z_-| \sqrt{I_c}}{1 + a\kappa} = \frac{Az_+ |z_-| \sqrt{I_c}}{1 + aB \sqrt{I_c}}. \quad (10.83)$$

Для очень разбавленных растворов значение $a\kappa = aB\sqrt{I_c}$ мало по сравнению с единицей и решение (10.83) совпадает с уравнением предельного закона. В более концентрированных растворах в согласии с опытом значения f_{\pm} , вычисляемые по уравнению (10.83), больше значений, которые получаются из предельного закона.

При практическом использовании этого уравнения следует выбрать значение константы a . В первом приближении ее можно считать равной сумме радиусов двух сольватированных ионов. Однако неясно, не деформируются ли сольватные оболочки при сближении ионов. Кроме того, при выводе уравнения (10.83) недостаточно обоснованно принято, что константа a для данного центрального иона постоянна для разных ионов в ионной атмосфере.

Вследствие этого константу a рассматривают не как физический параметр, который можно определить независимым путем, а как подгоночный коэффициент, значение которого в каждом случае подбирают таким образом, чтобы уравнение (10.83) наилучшим образом соответствовало опытным данным. Таким образом, это уравнение из теоретически обоснованного превращается в полуэмпирическое. В ряде случаев, удается получить хорошее согласие с опытом вплоть до концентраций 0,1 М при значениях $a = 0,3 \div 0,4$ нм (рис. 10.12, кривая 1б).

При более высоких концентрациях это уравнение для расчета f_{\pm} становится непригодным. Оно, в частности, не объясняет почему f_{\pm} проходит через минимум и сильное его возрастание при больших концентрациях.

В растворах неэлектролитов, где нет электростатических взаимодействий

частиц, значение $\lg f_k$ часто линейно возрастает с увеличением концентрации: $\lg f_k = b'c$ (рис. 10.12, кривая 4). По аналогии с этим для учета неэлектростатических сил взаимодействия ионов было предложено ввести в уравнение (10.83) дополнительное слагаемое $b'c$ или bl_c

$$\lg f_{\pm} = - \frac{Az_+ |z_-| \sqrt{I_c}}{1 + aB \sqrt{I_c}} + bl_c, \quad (10.84)$$

где b — эмпирическая постоянная.

Значение b обычно невелико, например, $b \approx 0,1 z_+ |z_-|$ л/моль. При повышении концентрации это выражение хорошо описывает возрастание значений f_{\pm} . Так, для водных растворов NaCl уравнение (10.84) со значениями $a=0,4$ нм и $b=0,055$ л/моль хорошо описывает опытные данные вплоть до $c_k=4$ М (рис. 10.12, кривая 1в).

Уравнение (10.84) известно как третье приближение теории Д.—Х. Имеются многочисленные попытки теоретической интерпретации этого уравнения. В них либо отказываются от отдельных упрощающих предположений при выводе уравнений, либо учитывают дополнительные факторы. Наиболее существенным оказался учет сольватации ионов. В концентрированных растворах сольватация приводит к связыванию значительной доли молекул растворителя, поэтому некоторые параметры могут различаться в зависимости от того, учитывается сольватация или нет. Например, в бинарном растворе, содержащем 1 моль электролита и n_0 моль растворителя с молярной массой M_0 моляльность m_1 , по определению, равна $1/n_0 M_0$ моль/кг. В растворе содержатся $n_0 = \tau_+ + \tau_-$ моль ионов, на сольватацию которых расходуется $h_0 = \tau_+ h_+ + \tau_- h_-$ моль растворителя. Если относить моляльность к массе не всего, а только свободного растворителя, то $m_1' = 1/(n_0 - h_0) M_0$ моль/кг (параметры с учетом сольватации помечены штрихом). Соответственно будут различаться значения среднеионных коэффициентов активности f_{\pm} и f_{\pm}' .

Влияние этих и некоторых других факторов проанализировали в 1948 г. Р. Робинсон и Р. Стокс. Выведенное ими уравнение имеет вид

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az_+ |z_-| \sqrt{I_c}}{1 + aB \sqrt{I_c}} - \frac{h_0 \Phi M_0 m_1}{2,303} + \lg [1 + (h_0 - \tau_1) m_1 M_0]. \quad (10.85)$$

Сумма двух последних слагаемых соответствует члену bl_c в уравнении (10.84) [если m_1 невелико, логарифмическое слагаемое превращается в $(h_0 - \tau_1) m_1 M_0$, т. е. будет пропорционально m_1].

10.8.4. Межионные взаимодействия и электропроводность

В классической теории электропроводности растворов электролитов применяют предположение о независимости ионного движения (см. разд. 10.4). Вместе с тем в реальных растворах значения подвижностей u_i и ионных электропроводностей λ_i отдельных ионов зависят от общей концентрации раствора, что, например, находит свое отражение в законе квадратного корня Кольрауша. Эти значения зависят также от природы других ионов. Все это указывает на влияние межионных взаимодействий на движение ионов в растворе.

Для теоретической интерпретации этих явлений можно воспользоваться представлениями о ионной атмосфере. Существуют по крайней мере два связанных с ней эффекта: электрофоретический и релаксационный, каждый из которых снижает подвижность ионов. Формально это влияние можно представить в виде

$$\lambda_j = \lambda_j^{\circ} - \Delta\lambda_{j,\text{эф}} - \Delta\lambda_{j,\text{рел}}, \quad (10.86)$$

где λ_j° — предельное значение ионной электропроводности в отсутствие межионных взаимодействий (очень разбавленные растворы); $\Delta\lambda_{j,\text{эф}}$ и $\Delta\lambda_{j,\text{рел}}$ —

изменения этого параметра, вызванные соответственно электрофоретическим и релаксационным эффектами.

Электрофоретический (катафоретический) эффект обусловлен тем, что центральный ион и ионная атмосфера, имеющие разные знаки заряда, движутся в электрическом поле в противоположные стороны (рис. 10.14). Встречное движение ионной атмосферы (окружающей среды) замедляет движение центрального иона. Обычно принимают значение $\Delta\lambda_{j,\text{эф}}$ равным значению собственной «электропроводности» ионной атмосферы $\lambda_{\text{атм}}$. Условно рассматривают ионную атмосферу как шар радиуса r_D . Значения r_D приближаются к размерам коллоидных частиц, для движения которых в электрическом поле (электрофорез или катафорез) применим закон Стокса. Тогда на основании уравнений (1.7), (10.23) и (10.75) имеем

$$\Delta\lambda_{j,\text{эф}} = \lambda_{\text{атм}} = z_j^2 F^2 / N_A 6\pi\eta r_D = z_j^2 F^2 B \sqrt{T_c} / N_A 6\pi\eta. \quad (10.87)$$

Релаксационный эффект возникает из-за того, что для образования или распада ионной атмосферы вокруг центрального иона требуется некоторое время $t_{\text{рел}}$ — время релаксации. При движении иона в электрическом поле его ионная атмосфера как бы несколько запаздывает: ее центр (рис. 10.15, точка B) остается в точке, где находился центральный ион, некоторое время тому назад. Конфигурация ионной атмосферы вокруг центрального иона (точка A) будет уже не сферической, а вытянутой (яйцевидной). Вследствие такого смещения зарядов ионная атмосфера оказывает на центральный ион электростатическое воздействие, направленное в сторону, противоположную его движению. Строгий расчет этого явления провел в 1927 г. Л. Онзагер. Полученное им решение имеет вид

$$\Delta\lambda_{j,\text{рел}} = \omega F^2 \lambda_j^\circ B \sqrt{T_c} / N_A RT 8\pi\epsilon_0\epsilon, \quad (10.88)$$

где ω — числовой коэффициент, равный для симметричного электролита 0,1953.

Таким образом, уравнение (10.86) можно представить в виде

$$\lambda_j = \lambda_j^\circ - (k_{\text{эф}} z_j^2 + k_{\text{рел}} \lambda_j^\circ) \sqrt{T_c}, \quad (10.89)$$

$$\text{где } k_{\text{эф}} = F^2 B / N_A 6\pi\eta \quad \text{и} \quad k_{\text{рел}} = \omega F^2 B / N_A RT 8\pi\epsilon_0\epsilon. \quad (10.90)$$

Для молярной электропроводности бинарного раствора электролита отсюда следует (с учетом того, что $\tau_+ z_+ = \tau_- |z_-| = z_k$)

$$\Lambda = \Lambda^\circ - [k_{\text{эф}} z_k (z_+ + |z_-|) + k_{\text{рел}} \Lambda^\circ] \sqrt{T_c}. \quad (10.91)$$

Эти уравнения известны как уравнения Дебая — Хюккеля — Онзагера.

Для бинарных растворов уравнение (10.91) совпадает с эмпирическим уравнением (10.21), как по виду, так и по числовому значению константы k . Таким образом, эмпирический закон квадратного корня можно количественно объяснить на основании теории межионных взаимодействий.

Анализ уравнения (10.91) показывает, что снижение электропроводности раствора примерно на 60—70% вызвано электрофоретическим эффектом и на 40—30% — релаксационным.

Изложенные представления объясняют также аномальные эффекты электропроводности, описанные в разд. 10.4. При высоких значениях электрического поля расстояние между центральным ионом и центром ионной атмосферы становится больше r_D , т. е. центральный ион как бы «вырывается» из своей ионной атмосферы. В этом случае исчезают как электрофоретические, так и релаксационные явления, и значение Λ приближается к Λ° (эффект Вина). При использовании знакопеременного электрического поля высокой частоты уменьшается тормозящее действие релаксационных явлений: если период обращения знака меньше времени релаксации $t_{\text{рел}}$, то центральный ион практически не смещается относительно центра ионной атмосферы. В то же время электрофоретические явления сохраняются. Поэтому при высокой частоте поля значение Λ несколько возрастает, но не достигает значения Λ° (эффект Дебая — Фалькенгагена).

10.8.5. Дальнейшее развитие теории растворов электролитов

Несмотря на притягательность теория Дебая — Хюккеля оказалась не в состоянии количественно объяснить поведение не очень разбавленных растворов электролитов. Полуэмпирические или эмпирические константы, введенные впоследствии в уравнения, лишь формально улучшили применимость последних. Это указывает на то, что основные физические предпосылки теории слишком упрощены; в частности: 1) отдельные ионы рассматривают с молекулярной точки зрения, а растворитель трактуют макроскопически как непрерывную среду; 2) не учитывают взаимодействия ионов с молекулами воды и искажение структуры воды вблизи отдельного иона; 3) не учитывают, что между ионами на близких расстояниях могут проявляться не только электростатические, но и химические силы.

Первые представления о роли попарного электростатического взаимодействия двух ионов были выдвинуты В. К. Семенченко в 1924 г. В 1926 г. Н. Бьеррум сформулировал количественную теорию образования так называемых ионных пар (ионных двойников).

Согласно основным представлениям о природе ионной атмосферы, входящие в нее ионы совершают хаотичные тепловые движения, не согласованные с перемещениями центрального иона. Вместе с тем на близком расстоянии между центральным ионом m и противоположно заряженным ионом j ионной атмосферы возникают настолько значительные электростатические силы притяжения, что эти ионы теряют свою самостоятельность и начинают передвигаться в пространстве совместно как единая частица — ионная пара. Суммарный заряд ионной пары равен $(|z_m| - |z_j|)Q_0$; если зарядность обоих ионов одинаковая, то ионная пара электронейтральна, но является диполем.

Образование ионных пар снижает концентрацию свободных ионов в растворе и вследствие этого уменьшает электропроводность раствора. Следует заметить, что образование ионной пары не равносильно образованию из ионов недиссоциированных молекул или комплексных соединений. В отличие от последних, ионы в ионной паре связаны только электростатическими, а не химическими силами. При образовании ионной пары создается общая сольватная оболочка, но между ионами сохраняются тонкие сольватные прослойки (рис. 10.16). При сильном (т. е. не при каждом) соударении с другой частицей ионная пара распадается. Таким образом, ионная пара имеет ограниченное

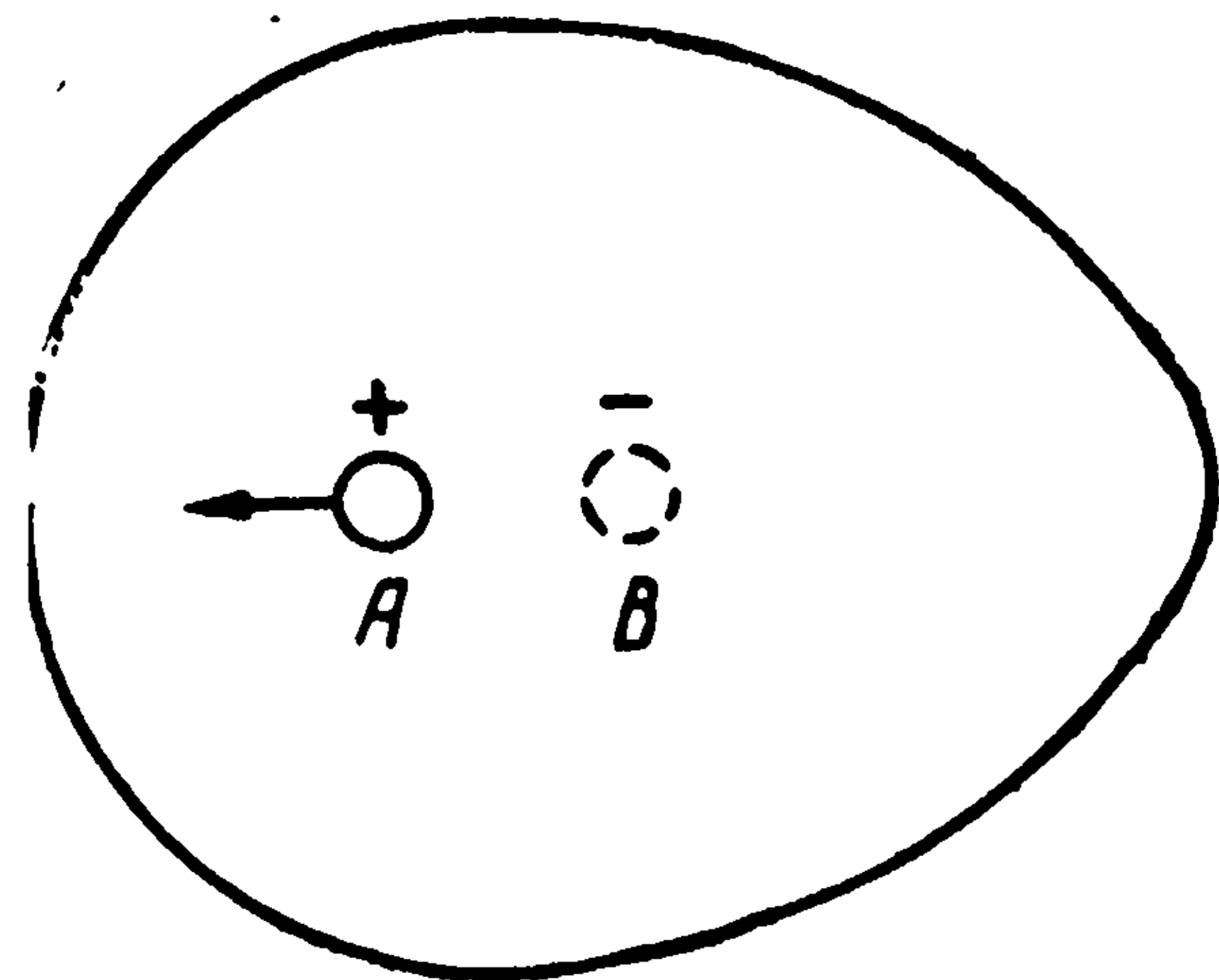


Рис. 10.15. Релаксационный эффект

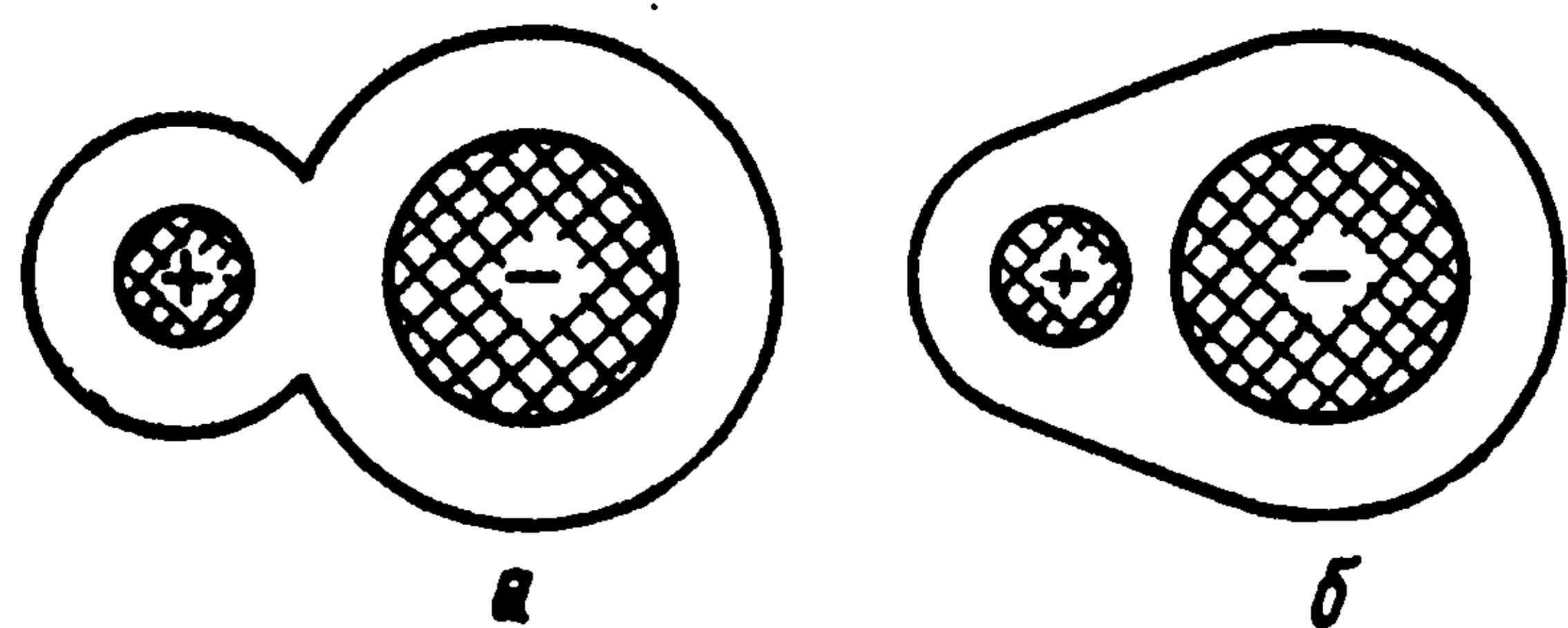


Рис. 10.16. Деформация сольватных оболочек при сближении ионов под действием электростатических (а) и химических (б) сил

время жизни, которое, однако, больше среднего времени между отдельными соударениями.

Для образования ионной пары необходимо, чтобы электростатическая энергия притяжения $w_e = N_A |z_m z_j| Q_0^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r$ (на один моль) превышала среднюю тепловую энергию иона, т. е. была не менее $2RT$. Отсюда находим для критического расстояния образования ионной пары в водном растворе при 25°C :

$$r_{\text{кр}} = N_A |z_m z_j| Q_0^2 / 8\pi\epsilon_0 \epsilon RT = |z_m z_j| 0,357 \text{ нм}. \quad (10.92)$$

Ионные пары могут образоваться только при условии, что расстояние максимального приближения двух ионов a меньше значения $r_{\text{кр}}$. Для 1—1-валентных электролитов, для которых $r_{\text{кр}} = 0,357$ нм, это условие выполняется не всегда, для остальных — всегда.

Для расчета доли ионов, образующих ионные пары, необходимо определить вероятность нахождения иона j на расстоянии от a до $r_{\text{кр}}$ от центрального иона m . В соответствии с уравнением Больцмана вероятность нахождения иона j на расстоянии r (т. е. в элементе объема $dV = 4\pi r^2 dr$) имеет вид

$$P_j \equiv (1/N_j) dN_j/dr = 4\pi r^2 \exp(-z_j F \psi_m / RT) = 4\pi r^2 \exp[-|z_m z_j| Q_0 F / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r RT]. \quad (10.93)$$

Зависимость этой вероятности от расстояния r показана на рис. 10.17. Как видно, вероятность резко возрастает при малых расстояниях, когда электростатическое притяжение ионов велико. При увеличении расстояния вероятность падает, проходит через минимум, а затем снова начинает возрастать вследствие прогрессирующего увеличения элемента объема dV . Нетрудно показать, что минимум расположен на расстоянии, равном $r_{\text{кр}}$. Таким образом, ионы, соответствующие левой ветви кривой, образуют ионные пары, а ионы, соответствующие правой ветви, нет. Интеграл кривой P_j , r от $r=a$ до $r=r_{\text{кр}}$ (заштрихованная площадь на рисунке) определяет долю ионов, связанных в ионные пары.

В табл. 10.4 приведены доли связанных ионов для разных элект-

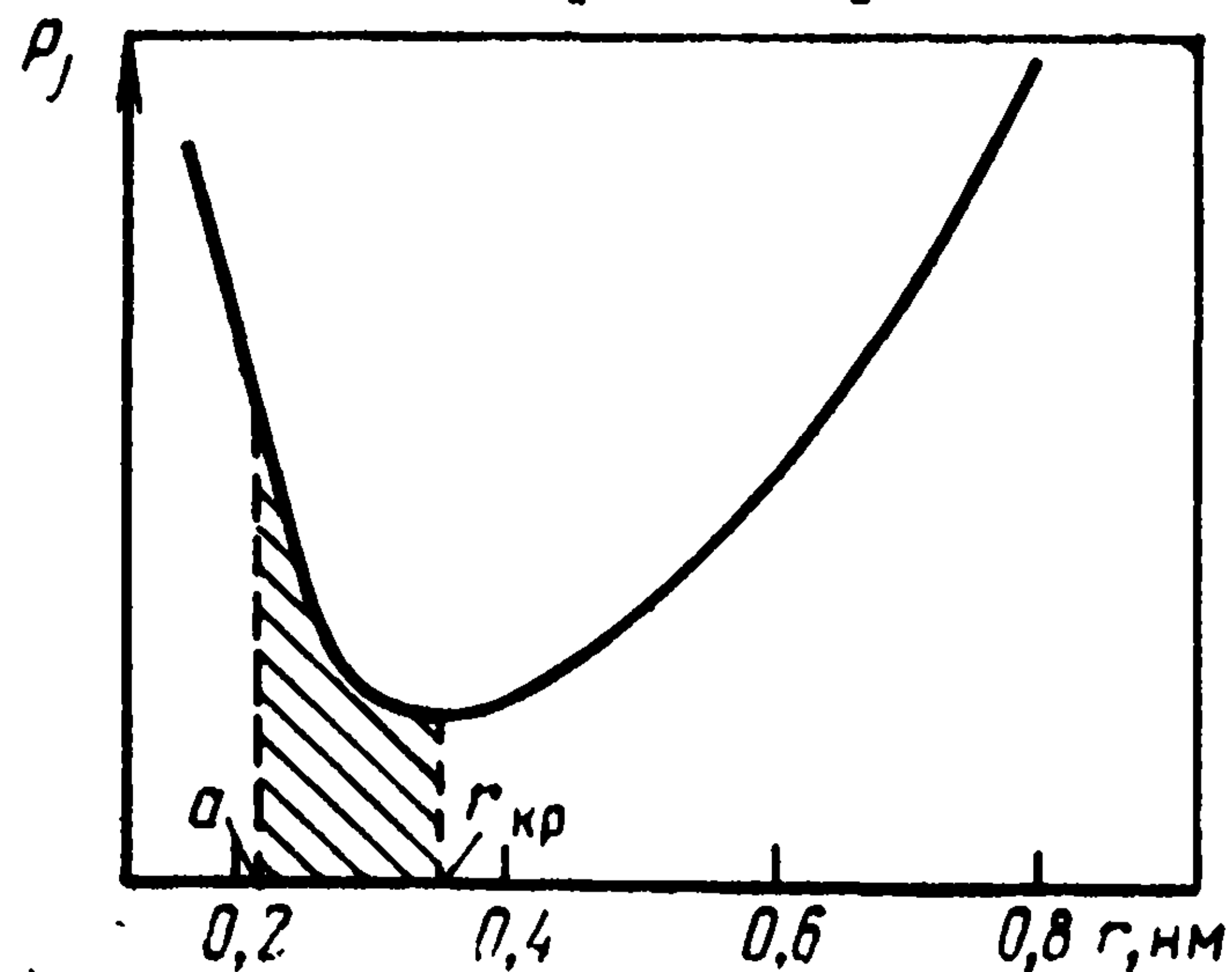


Рис. 10.17. Вероятность нахождения иона противоположного знака на определенном расстоянии от центрального иона (по Бьеруму)

Таблица 10.4. Доля ионов (в %), образующих ионные пары ($|z_+z_-|=1$)

c , моль/л	при $a=0,282$ нм	0,232	0,176	0,101	0,282*	0,232*
0,005	0,2	0,4	0,7	1,6	6,8	10
0,01	0,5	0,8	1,2	3,0	17,1	20
0,02	0,8	1,3	2,2	5,3	27,4	33
0,05	1,7	2,8	4,6	10,5	58,2	71
0,1	2,9	4,8	7,2	16,3	99,2	100
0,2	4,8	7,9	12,1	24	100	
0,5	9,0	14	20,4	36		
1,0	13,8	20,6	28,6	45,7		
2,0	20,4	28,9	38,3	55,4		

* $|z_+z_-|=2$.

ролитов, вычисленные Бьеррумом указанным путем. Видно, что эта доля возрастает с увеличением концентрации растворов. В водных растворах 1—1-валентных электролитов она мала. В неводных растворах, в которых значения диэлектрической проницаемости ϵ ниже, чем в воде, значения $r_{кр}$ и доли связанных ионов возрастают. В некоторых случаях значения $r_{кр}$ соизмеримы со среднестатистическим расстоянием между ионами, т. е. ассоциация ионов полная.

Теория ионных пар Бьеррума качественно правильно объясняет ряд опытных данных: однако, она не в полной мере применима для количественных расчетов, в частности, из-за условного характера значений a и $r_{кр}$ (пределов интегрирования).

Образование ионных пар (или тройников и т. д.) — простейший вид взаимодействия противоположно заряженных ионов. По мере увеличения концентрации электролита и уменьшения среднего межионного расстояния между ионами возникают не только электростатические силы взаимодействия. Группировки, в которых ионы связаны химическими силами, имеют некоторые особенности: по сравнению с ионными парами у них меньшие межатомные расстояния, большая степень десольватации (ср. рис. 10.16), возможно образование общей сольватной оболочки вместо индивидуальных. Такие группировки четко проявляются в спектрах и их концентрация в ряде случаев может быть измерена спектроскопическим путем.

Построение более общей теории растворов требует детальных представлений о структуре раствора и о всех видах взаимодействий между частицами в растворе — ионами и молекулами растворителя. Проведены многочисленные опытные и теоретические исследования и достигнут ряд определенных успехов, однако до сих пор не разработана достаточно универсальная теория, которая описала бы все свойства не очень разбавленных растворов электролитов.

10.9. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ И РАВНОВЕСИЯ

В растворах электролитов ионы могут вступать в разнообразные химические реакции между собой и с нейтральными молекулами растворителя или растворенных веществ. Такие гомогенные (проходящие в объеме раствора) ионные реакции играют большую роль в химии, физике и биологии.

Существует два типа ионных реакций: 1) реакция рекомбинации без изменения степени окисления частиц и 2) редокс-реакции с изменением степени окисления.

Реакции рекомбинации можно в свою очередь разделить на две группы: а) реакции ассоциации — диссоциации; сюда относятся, в частности, реакции диссоциации ряда слабых электролитов (солей) или обратного образования молекул из ионов, например,



а также реакции образования или распада комплексных химических соединений с координационной связью, например,



б) ионолитические реакции, связанные с переходом осколка (отдельного иона или ионной группировки) одной из реагирующих частиц к другой частице. В водных растворах очень распространены протолитические реакции перехода протона; например:



К протолитическим относятся реакции диссоциации кислот и некоторых оснований.

В системе, в которой возможны ионные реакции, в итоге устанавливается ионное равновесие. При изучении ионных реакций интерес представляют два аспекта — равновесное состояние и скорость реакции в отсутствие равновесия.

Важнейший параметр, описывающий равновесное состояние, — константа равновесия реакции, например, для реакции $\sum \bar{\nu}_j X_j = 0$

$$K = \prod a_j^{\bar{\nu}_j} = \prod_{\text{пр}} a_j^{\nu_j} / \prod_{\text{пр}} a_j^{\nu_j}. \quad (10.97)$$

Константа равновесия связывает значения активности (и, соответственно значения концентраций) всех компонентов в равновесном состоянии. При произвольно заданном исходном составе, значение этой константы определяет направление реакции.

В тех случаях, когда значения активности неизвестны или известны недостаточно точно, вместо активностей $a_j = f_j c_j$ пользуются концентрациями компонентов. Параметр

$$K_c = \prod c_j^{\bar{\nu}_j} = K / K_f, \quad \text{где } K_f = \prod f_j^{\bar{\nu}_j} \quad (10.98)$$

называют формальной константой равновесия. При изменении концентраций значения K_f изменяются в меньшей степени, чем значения f_j ; поэтому в первом приближении можно считать, что значения K_c практически постоянны. Далее в данном разделе будем пользоваться концентрациями, а не активностями, так как это облегчает связь со стехиометрическими уравнениями.

Часто вместо значений констант равновесия K указывают значения показателя константы pK , определяемого следующим образом:

$$pK \equiv -\lg K \quad \text{или} \quad K = 10^{-pK}. \quad (10.99)$$

Ионные равновесия динамичны: в равновесном состоянии реакции не прекращаются, а протекают в обе стороны с одинаковой скоростью — скоростью обмена v° . В отсутствие равновесия эффективная скорость реакции v равна разности скоростей парциальных реакций в одну и другую сторону: $\overrightarrow{v} - \overleftarrow{v}$.

Ранее считали, что скорости ионных реакций очень велики и что в ионной системе равновесия устанавливаются практически мгновенно. Сейчас показано, что в ряде случаев скорости таких реакций невелики: в частности, они могут быть меньше скорости электрохимических реакций, протекающих в системе.

10.9.1. Реакции диссоциации — ассоциации

Важнейшая реакция данного типа — диссоциация слабого электролита. Уравнение (10.15) (см. разд. 10.2) описывает условие равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами слабого электролита. Решая это уравнение относительно степени диссоциации α [уравнение (10.16)], можно вычислить концентрацию ионов для любой заданной общей концентрации электролита c_k .

Иногда возникает необходимость рассчитать степень диссоциации слабого электролита в присутствии избытка сильного электролита, имеющего с первым общий ион. Рассмотрим для простоты случай симметричных z — z -валентных электролитов: слабого КА (индекс 1) и сильного МА (индекс 2). По условиям задачи $c_2 \gg c_1$ и, следовательно, $c_A = c_2 + \alpha_1 c_1 \approx c_2$. Поскольку электролит (1) слабый, то в данном случае также $K_1 < c_2$. Для равновесия диссоциации КА имеем

$$\kappa_1 = c_K c_A / c_{KA} = \alpha_1 c_1 (c_2 + \alpha_1 c_1) / (1 - \alpha_1) c_1 \approx \alpha_1 c_2 / (1 - \alpha_1) \quad (10.100)$$

Отсюда вытекает

$$\alpha_1 = K_1 / (K_1 + c_2) \approx K_1 / c_2 \quad (10.101)$$

и аналогичное выражение для $c_K (= \alpha_1 c_1)$. Таким образом, в данном случае степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации сильного электролита.

Рассмотрим другой, более общий случай, когда оба электролита слабые и присутствуют в сравнимых концентрациях. Ион A^- участвует в равновесиях диссоциации обоих электролитов, и его концентрация входит в выражения для обеих констант равновесия диссоциации:

$$K_1 = c_K c_A / c_{KA} \quad \text{и} \quad K_2 = c_M c_A / c_{MA}. \quad (10.102)$$

Оба равновесия независимы друг от друга, т. е. компоненты каждой из систем не влияют на значение константы равновесия другой системы. Между концентрациями компонентов существуют еще три очевидные стехиометрические связи:

$$c_K + c_{KA} = c_1; \quad c_M + c_{MA} = c_2; \quad c_A = c_K + c_M. \quad (10.103)$$

Таким образом, при заданных значениях общих концентраций c_1 и c_2 пять неизвестных концентраций c_K , c_M , c_A , c_{KA} и c_{MA} связаны между собой пятью соотношениями. Систему уравнений легко можно решить последовательным исключением неизвестных.

При образовании комплексных соединений часто происходит последовательное присоединение лигандов L к центральному иону M [см., например, уравнение (10.95)]. Каждая отдельная стадия характеризуется значениями константы ассоциации или константы устойчивости соответствующего комплекса. Например, для образования комплексного соединения ML_k из соединения ML_{k-1} и лиганда L

$$K_k = c_{ML_k} / c_{ML_{k-1}} c_L. \quad (10.104)$$

Рассмотрим подробнее двухступенчатый процесс комплексообразования. Очевидно, что суммарная концентрация трех форм комплексного соединения M , ML и ML_2 равна исходной (заданной) концентрации c_M^0 вещества M , т. е. $c_M^0 = c_M + c_{ML} + c_{ML_2}$. Соотношение концентраций зависит от концентрации лиганда c_L и от значений констант ассоциации $K_1 = c_{ML} / c_M c_L$ и $K_2 = c_{ML_2} / c_{ML} c_L$. Решая эти выражения относительно неизвестных концентраций, находим

$$c_M = c_M^0 (1 + K_1 c_L + K_1 K_2 c_L^2)^{-1} \quad (10.105)$$

$$c_{ML} = K_1 c_L c_M; \quad c_{ML_2} = K_1 K_2 c_L^2 c_M.$$

На рис. 10.18 представлены зависимости относительных концентраций c_M / c_M^0 , c_{ML} / c_M^0 и c_{ML_2} / c_M^0 от $\lg(K_1 c_L)$ при соотношении $K_1 / K_2 = 10$. Как и следовало ожидать, по мере увеличения концентрации лигандов равновесие сдвигается в сторону образова-

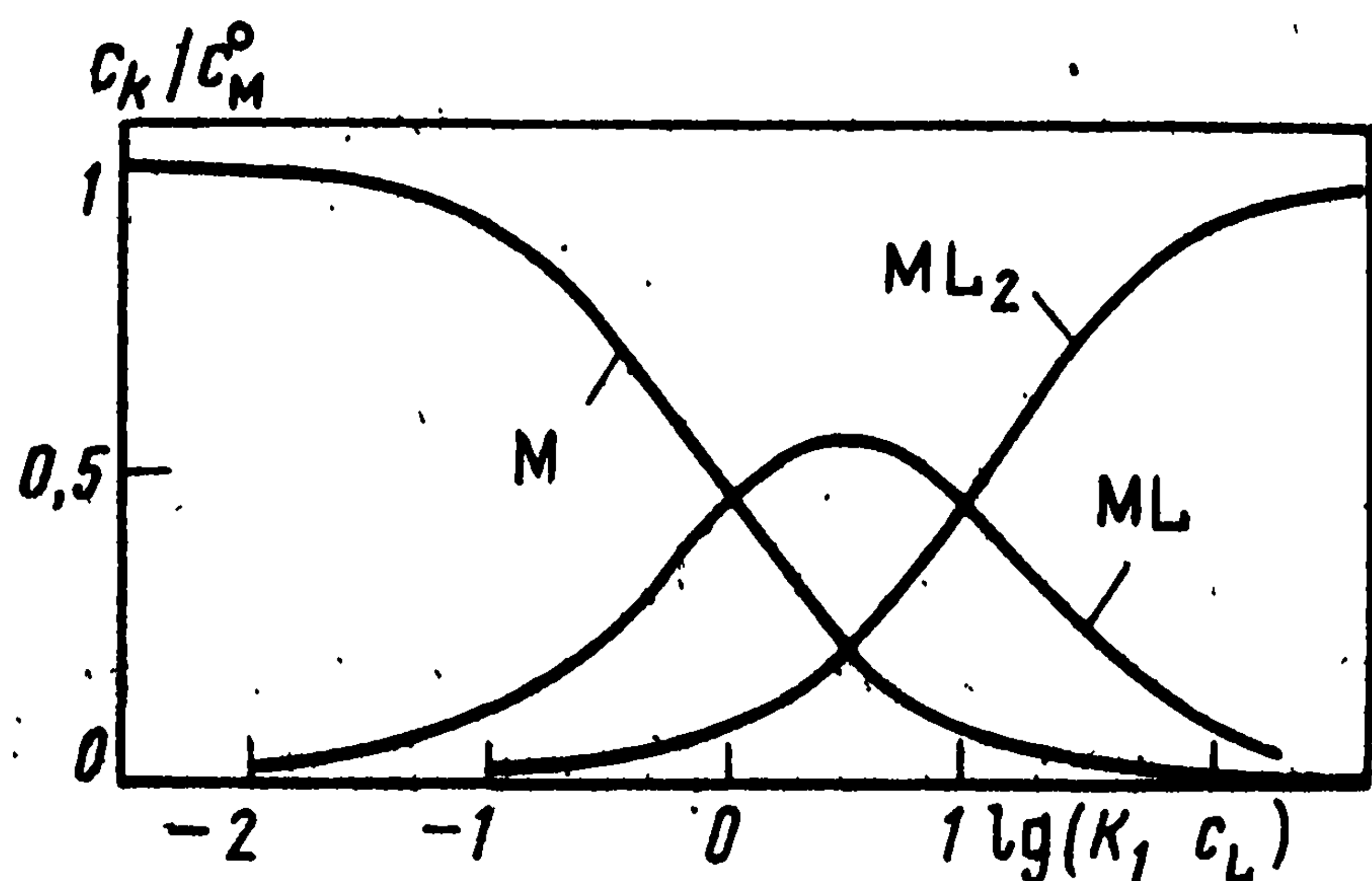


Рис. 10.18. Зависимость концентрации различных комплексных соединений от концентрации лигандов

ния соединения ML_2 . Промежуточная форма ML образуется в средней области концентрации лигандов вблизи $c_L \approx \sqrt{10}/K_1 = (K_1 K_2)^{-1/2}$. Максимальная концентрация этой промежуточной формы тем больше и область концентраций c_L ее существования тем шире, чем больше различие констант равновесия образования K_1 и дальнейшего преобразования K_2 данного соединения ML .

10.9.2. Протолитические реакции

В водных растворах большую роль играют протолитические реакции, связанные с переходом протона от частицы HA к частице B



(зарядность частиц может отличаться от указанной здесь).

В 1923 г. Я. Бренстед дал новое определение понятий кислоты и основания, согласно которому кислота — вещество, способное отдать протон (донор протонов), а основание — вещество, способное принять протон (акцептор протонов). Согласно этому определению, вещества HA и BH^+ — кислоты, а вещества A^- и B^- — основания. Таким образом, в протолитической реакции участвуют две кислотно-основные системы: система HA/A^- и система BH^+/B .

Протолитическая реакция всегда обратима и между обеими системами устанавливается равновесие, для которого

$$a_{BH^+} a_{A^-} / a_{HA} a_B = K, \quad (10.107)$$

где K — константа равновесия протолитической реакции.

Возможны разные виды протолитических реакций

1) Реакции диссоциации кислот



В результате этой протолитической реакции кислотные функции передаются от молекул HA к ионам H_3O^+ . Реакции диссоциации в принципе (как и другие протолитические реакции) обратимы. Однако для сильной кислоты (например, $HClO_4$) протолитическая реакция протекает практически нацело слева направо. Это означает, что «кислотность» (донорные свойства) — молекулы HA выражены значительно сильнее, чем для иона H_3O^+ , поэтому HA — сильная кислота, подвергающаяся полной диссоциации. Однако эти понятия относительны. Если растворить кислоту $HClO_4$ в другом протонсодержащем растворителе, в безводной уксусной кислоте, то протолиз по реакции, аналогичной (10.108), протекает лишь в незначительной степени. Таким образом, кислота $HClO_4$ оказывается слабой кислотой по сравнению с кислотой $(CH_3COOH)_2^+$ и подвергается лишь частичной диссоциации. В водных растворах все сильные кислоты выравниваются, полностью превращаясь в

кислоту H_3O^+ ; однако с использованием других протоносодержащих растворителей можно расположить эти кислоты в ряд по убывающей силе кислотности.

2) Реакции диссоциации некоторых оснований

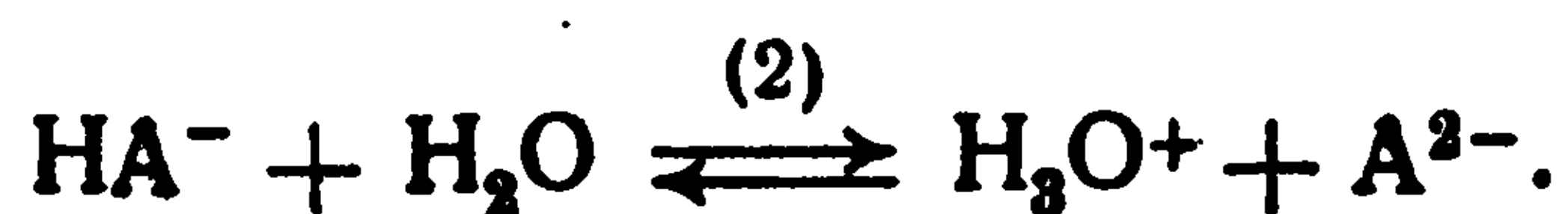
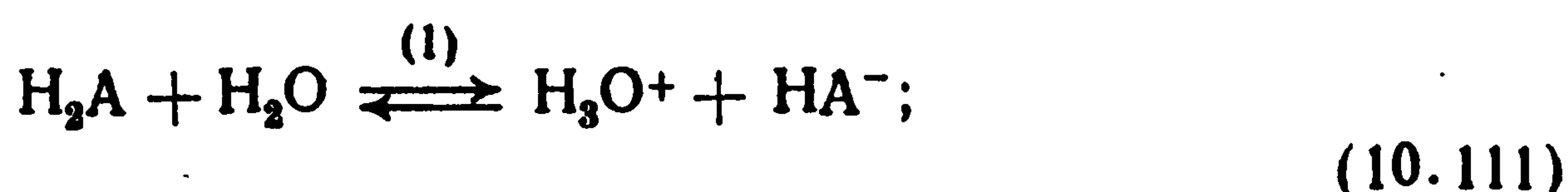


Реакция аналогична протолитической реакции диссоциации кислоты; основные функции передаются от молекулы NH_3 к иону OH^- . По этой же схеме диссоциируют и органические основания, содержащие группы $-\text{NH}_2$ или $>\text{NH}$.

3) Реакции гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания (или наоборот) например:



4) Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот



Равновесные концентрации отдельных частиц H_2A , HA^- и A^{2-} рассчитывают аналогично тому, как в случае ступенчатого комплексообразования [см. уравнение (10.105) с учетом, что константа диссоциации обратна константе ассоциации].

5) Собственная диссоциация воды



— пример реакции автопротолиза.

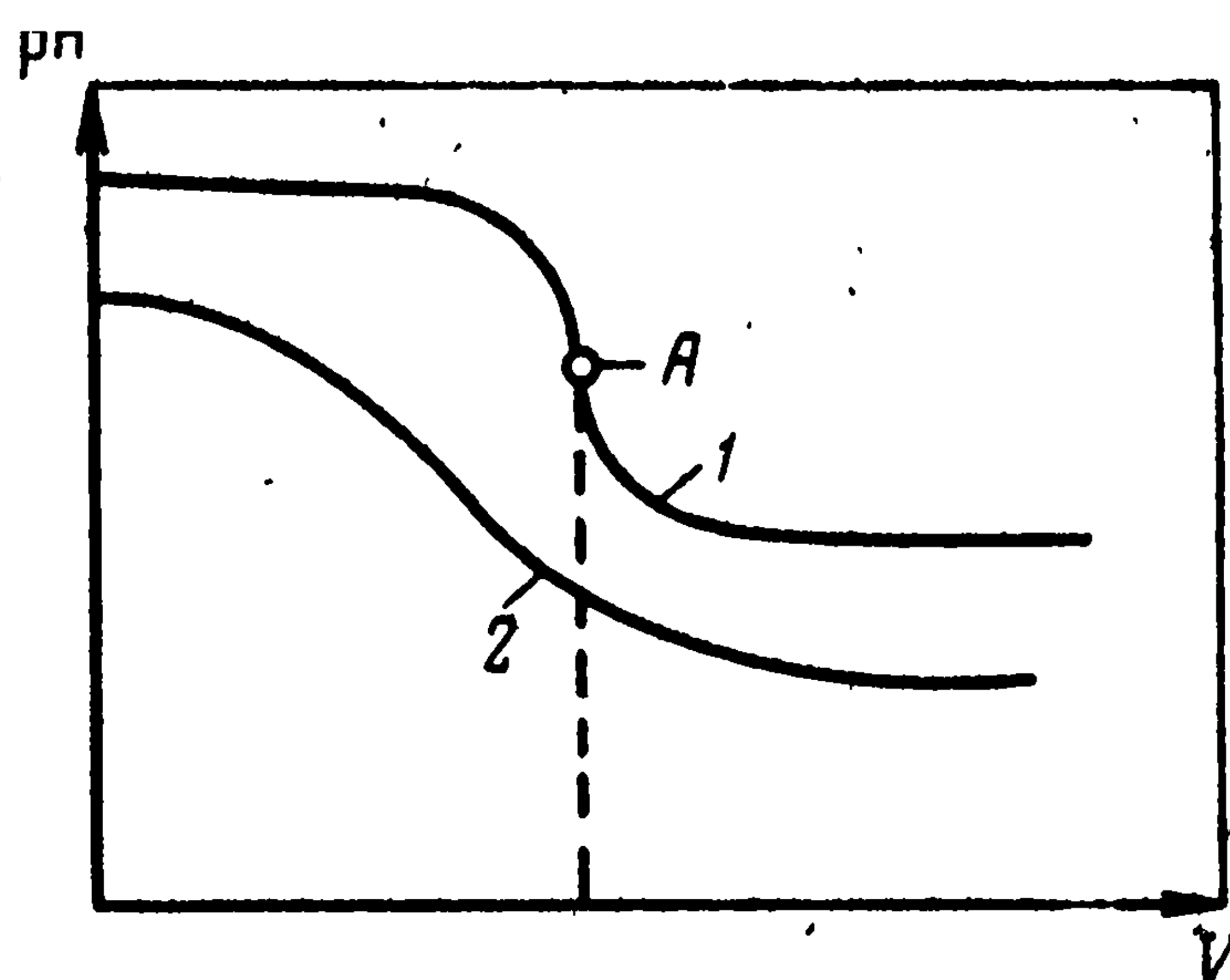
Поскольку во всех описанных протолитических реакциях участвуют молекулы воды и ионы H_3O^+ или OH^- , равновесное состояние системы (соотношение концентраций отдельных компонентов) зависит от pH раствора. В то же время, если задано соотношение концентраций остальных компонентов, то этим самым определяется значение pH раствора.

Рассмотрим еще несколько понятий, связанных с протолитическими ионными равновесиями в водных растворах электролитов.

Амфотерные электролиты (амфолиты) в зависимости от pH раствора действуют либо как кислоты, либо как основания. Так, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в щелочном растворе отдает протоны ионам OH^- , превращаясь в ион ZnO_2^{2-} , а в кислом растворе присоединяет протоны, превращаясь в ион Zn^{2+} аq. Иногда амфотерные свойства связаны с наличием разных функциональных групп. Например, в аминокислотах $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ донорными свойствами обладают карбоксильные группы, а акцепторными — аминогруппы. Для таких соединений в определенной области средних значений pH возможен внутренний автопротолиз: передача протона от кислой карбоксильной группы к основной аминогруппе: в ходе этой реакции образуется гиб-

Рис. 10.19. Кривые титрования:

1 — сильные электролиты; 2 — слабый полиэлектролит



ридный ион (цвиттер-ион)
 $^+H_3N-R-COO^-$.

Кривые титрования. При добавлении щелочи к кислоте (или наоборот) кривая зависимость рН от объема добавляемого раствора имеет характерную S-образную форму (рис. 10.19, кривая 1). Вблизи точки нейтрализации А добавление незначительных количеств щелочи или кислоты приводит к резкому сдвигу значения рН. В этом случае говорят, что буферная емкость раствора (относительно щелочи или кислоты) очень мала.

Буферный раствор — раствор смеси слабой кислоты и ее соли с сильным основанием (или слабого основания и его соли с сильной кислотой), в частности, раствор смеси CH_3COOH и CH_3COONa . Значение рН этого раствора довольно стабильно: при добавлении некоторого количества сильной кислоты (например, HCl) большинство избыточных ионов H_3O^+ связываются с анионами с образованием недиссоциированных молекул кислоты:



Аналогичным образом при добавлении сильной щелочи избыточные ионы OH^- реагируют с недиссоциированной кислотой с образованием воды и соответствующей соли. Так как при этом добавляемые ионы H_3O^+ и OH^- не накапливаются (изменяется только соотношение концентрации соли и слабой кислоты), значение рН раствора изменяется мало, т. е. буферная емкость раствора велика.

Уточним понятие рН и рОН раствора. Их обычно определяют выражениями

$$pH \equiv -\lg a_{H_3O^+} \quad \text{и} \quad pOH \equiv -\lg a_{OH^-}. \quad (10.114)$$

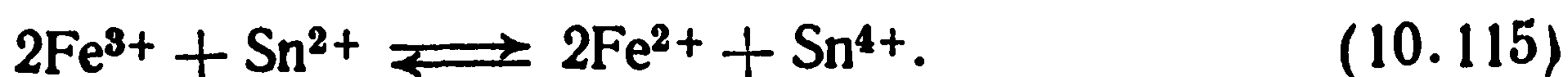
Поскольку активности отдельных ионов неизвестны, значения рН и рОН в кислых и щелочных растворах на самом деле относят к среднеионным активностям. В нейтральных (солевых) растворах, в интервале рН примерно от 4 до 10, возникают дополнительные трудности, вследствие того, что невозможно достаточно точно измерить среднеионную активность группировки, содержащей ионы H_3O^+ или OH^- . Если, например, для измерения использовать метод э. д. с., то точность недостаточна из-за наличия межэлектролитных границ с диффузионным потенциалом. Поэтому для таких растворов используют особую условную шкалу рН. В ней пяти буферным растворам заданного состава приписывают определенное значение рН:

Насыщенный раствор битартрата калия	pH=3,557
Раствор 0,05 <i>m</i> бифталата калия	=4,008
Раствор 0,025 <i>m</i> KН ₂ РO ₄ +0,025 <i>m</i> Na ₂ НРO ₄	=6,865
Раствор 0,008695 <i>m</i> KН ₂ РO ₄ +0,03043 <i>m</i> Na ₂ НРO ₄	=7,413
Раствор 0,01 <i>m</i> тетрабората натрия	=9,180

(все данные для 25 °С; в справочниках приведены данные от 0 до 96 °С). Эти растворы применяют для калибровки измерительных электродов (например, водородных), с помощью которых путем интерполяции определяют значение рН изучаемых растворов.

10.9.3. Редокс-реакции

Формально гомогенные редокс-реакции в растворах аналогичны протолитическим реакциям, с той лишь разницей, что от одной частицы к другой переходит не протон, а электрон, например,



Для протекания редокс-реакции необходимо наличие в растворе двух отдельных редокс-систем: в приведенном примере системы Fe³⁺/Fe²⁺ (ионы Fe³⁺ выступают как акцепторы электронов) и Sn⁴⁺/Sn²⁺ (ионы Sn²⁺ выступают как доноры электронов). Относительная сила каждой редокс-системы определяется ее окислительно-восстановительным потенциалом, который устанавливался бы на нерасходуемом электроде при его погружении в эту систему. Согласно уравнению Нернста, эти потенциалы зависят от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Направление реакции определяется условием, что система с более положительным значением окислительно-восстановительного потенциала выступает как акцептор электронов (окисленная форма восстанавливается), а система с более отрицательным потенциалом — как донор протонов. Реакция продолжается до тех пор, пока не установится такое соотношение концентраций всех компонентов, при котором равновесные окислительно-восстановительные потенциалы обеих систем одинаковы. В приведенном примере стандартный потенциал системы Fe³⁺/Fe²⁺ ($E^\circ=0,783$ В) намного положительнее стандартного потенциала системы Sn⁴⁺/Sn²⁺ ($E^\circ=0,15$ В), поэтому реакция (10.115) практически нацело протекает слева направо до полного израсходования одного из реагентов — иона Fe³⁺ или иона Sn²⁺.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

11.1. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полиэлектролитами называют полимерные соединения, содержащие определенные функциональные группы, которые в присутствии воды диссоциируют. При этом хотя бы один вид образующихся ионов имеет полимерную структуру, т. е. представляет собой полиион.

Многие полиэлектролиты являются производными полиэтилена и имеют общую формулу $[-CH_2-CHX-]_n$. В зависимости от вида функциональной группы X образуются полиэлектролиты с разными свойствами. В качестве примера можно назвать

$X = -SO_3H$	Полиэтиленсульфокислота (сильная кислота)
$-COOH$	Полиакриловая кислота (слабая кислота)
$-C_5H_4NOH$	Поливинилпиридин (слабое основание)
$-NR_3OH$	Триариламмонийполиэтилен (сильное основание)

Полиэлектролиты могут быть не только органическими, но и неорганическими полимерами, например, на основе силикагеля, алюмосиликатов или стеклообразных соединений.

Как и у обычных неполимерных электролитов, диссоциация поликислоты заключается в передаче протона молекуле воды с одновременным образованием полианиона; при диссоциации полиоснования образуется поликатион. В воде образуются соответственно ионы H_3O^+ и OH^- — противоионы.

При добавлении в поликислоту сильного неполимерного основания, например KOH, образуется система, состоящая из полианиона и в качестве противоионов из ионов K^+ , которую можно рассматривать как продукт диссоциации полимерной соли.

Полиэлектролиты могут одновременно содержать различные кислые и основные функциональные группы. В этом случае они амфотерны, и эффективный заряд образующихся при диссоциации полиионов зависит от pH раствора. Типичные представители таких полиэлектролитов — полимерные аминокислоты.

Полиэлектролиты могут иметь линейную структуру или вид трехмерной пространственной решетки, образовавшейся при поперечном сшивании молекул линейной структуры. Полиэлектролиты линейной структуры, как правило, растворимы в воде; соединения с пространственной структурой — нерастворимы.

Нерастворимые полиэлектролиты, в отличие от растворимых, образуют самостоятельную фазу, не смешивающуюся с водным раствором (твердые или жидкие полимерные электролиты). Такие нерастворимые полиэлектролиты называют ионообменниками или ионитами.

Иониты диссоциируют в том случае, если контактируют с водой или с водным раствором простых электролитов. Вода проникает в межмолекулярное пространство и несколько раздвигает макромолекулы; при этом иониты набухают. Диссоциация наступает не в результате растворения электролита, а в результате его набухания, когда проникающая в межмолекулярное пространство вода доходит до протонодонорных или протоноакцепторных функциональных групп.

Характерная особенность ионитов состоит в том, что полиионы фиксированы в пределах данной фазы и не могут переходить в окружающий раствор. В то же время содержащиеся в этой фазе простые противоионы могут свободно обмениваться с ионами одинакового знака в растворе: устанавливается равновесие распределения ионов, аналогичное описанному в разд. 5.3. Иониты на основе полианионов, обменивающиеся катионами, называют катионитами, а на основе поликатионов — анионитами.

При контакте не с водой, а с раствором электролита в ионитную фазу проникают не только противоионы, но и некоторое количество коионов — простых ионов с зарядом того же знака, как у полииона.

Даже в сильно разбавленных растворах растворимых полиэлектролитов из-за образования многозарядных полиионов возникают высокие локальные концентрации электрических зарядов. Эти заряды сказываются на свойствах макромолекул, например, на подвижности углеводородных цепей. Кроме того, в разбавленных растворах, где мало число близко расположенных противоионов (компенсирующих основной заряд), велики эффективный заряд полиионов и силы их взаимного отталкивания.

В случае нерастворимых полиэлектролитов, образующих самостоятельную электронейтральную фазу, велика концентрация не только зарядов самого полииона, но и противоионов в межмолекулярном пространстве — до 5—6 М.

Из-за высокой концентрации зарядов электростатическая селективность ионитов велика. Действительно, согласно уравнению (5.20), при большой концентрации фиксированных зарядов c_R и небольшой концентрации ионов в растворе концентрация противоионов практически эквивалентна по зарядам значению c_R , а концентрация коионов практически равна нулю. На электростатическую селективность часто накладывается еще химическая селективность (значения σ_{MA} отличны от единицы), вызванная различным характером химического взаимодействия разных видов ионов с полимерной средой. В отдельных случаях химическая селективность может быть вызвана стерическими причинами — межмолекулярные расстояния недостаточны для проникновения больших гидратированных ионов.

В растворе слабого неполимерного электролита вероятность диссоциации любой молекулы одинакова. В полиэлект-

ролите по мере диссоциации увеличивается зарядность поли-иона и поэтому затрудняется дальнейшая диссоциация. Формально это означает, что константа диссоциации полиэлектролита не постоянна, а постепенно снижается с ростом степени диссоциации. Вследствие этого кривая титрования слабого полиэлектролита имеет значительно более пологий вид, чем кривая титрования слабого неполимерного электролита (см. рис. 10.19, кривая 2).

Ионный обмен используют для изменения ионного состава раствора, в частности, для его очистки от нежелательных примесей и для деионизации воды. В настоящее время ионообменные материалы широко применяют в разных областях техники. Их используют в виде гранул, размещаемых в специальных обменных колонках, или мембран с селективными свойствами.

11.2. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Неводные растворы электролитов аналогичны водным растворам, т. е. представляют собой систему с жидким растворителем и растворенным веществом (веществами), диссоциирующим с образованием сольватированных ионов.

Основными особенностями воды как растворителя являются высокая полярность ($\epsilon=78,5$), способствующая диссоциации растворенных электролитов и гидратации ионов, и возможность протолитических реакций. С учетом этих особенностей неводные растворители можно классифицировать следующим образом:

Таблица 11.1. Физические свойства некоторых растворителей при 25 °С

Растворители	Формула	ϵ	η , мПа·с	d , кг/дм ³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
Протонные						
вода	H_2O	78,3	0,89	0,997	0	100
аммиак (—20 °С, 0,2 МПа)	NH_3	20	0,26	0,67	—78	—33
уксусная кислота	CH_3COOH	6,2	1,13	1,05	16,7	118,1
метанол	CH_3OH	32,6	0,547	0,792	—97,9	64,5
Апротонные						
ацетонитрил	CH_3CN	36	0,345	0,786	—45,7	81,6
диметилформамид	$(CH_3)_2NCHO$	37	0,796	0,944	—61	153
пропиленкарбонат	CH_3-CH-O	66,1	2,53	1,198	—49,2	242
	$\begin{array}{c} \\ CH_2-O-C=O \\ \\ CH_2-CH_2-O \end{array}$					
γ-бутиролактон	$\begin{array}{c} CH_2-O-C=O \\ \\ CH_2-CH_2-O \end{array}$	39,1	1,75	1,125	—43,5	204
	$\begin{array}{c} \\ CH_2-C=O \\ \\ CH_2-CH_2-O \end{array}$					
тетрагидрофуран	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-O \\ \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	7,4	0,46	0,880	—65	64

- 1) протонные (аналогичные воде), имеющие полярный характер и участвующие в протолитических реакциях;
- 2) апротонные полярные (со значениями $\epsilon \geq 15$);
- 3) апротонные малополярные (со значением $\epsilon \leq 15$).

В третью группу растворителей входят углеводороды и их галогенпроизводные. Они не представляют интереса для электрохимии, так как растворимость, а также диссоциация солей, кислот или оснований в них мала. Системы с полярными протонными и апротонными растворителями находят практическое применение и являются предметом многочисленных исследований.

К классу протонных растворителей (далее условно обозначаемых SH , где H — протон, S — «остаток» растворителя) принадлежат многие соединения с группами $—OH$, $>NH$, а также некоторые другие (табл. 11.1). Все эти растворители имеют полярный характер, высокие значения ϵ (как правило, больше 20), большую сольватирующую способность, в них наблюдается высокая степень диссоциации многих электролитов. У них четко выражены тенденции к образованию водородных связей, все они участвуют в протолитических реакциях.

Протонные растворители, аналогично воде, подвергаются реакции автопротолиза



с образованием лиониевых SH_2^+ и лиатных ионов S^- , аналогичных ионам гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- .

Из протонных растворителей наибольший интерес представляют жидкий аммиак (получаются растворы с очень низкой температурой замерзания), а также безводная «ледяная» уксусная кислота с сильным протонодонорным действием.

Апротонные полярные растворители, часть из которых перечислена в табл. 11.1, широко используются в электрохимии. В растворах на их основе щелочные металлы устойчивы, а не растворяются с одновременным выделением водорода (разрядом доноров протонов), как это имеет место в воде или других протонных растворителях. Их применяют в новых видах химических источников тока, содержащих литиевые электроды с высокой энергоемкостью. К классу апротонных полярных растворителей принадлежат главным образом соединения с группой $>CO$, в частности сложные эфиры и кетоны.

Растворимость большинства простых солей в них невелика и увеличивается до 1—2 М для солей с крупными (в том числе комплексными) анионами, например $LiClO_4$, $LiAlCl_4$ или $LiAsF_6$.

Растворимость электролитов и степень их диссоциации в разных растворителях зависит от полярности молекул растворителя, влияющей на относительную диэлектрическую проницаемость ϵ и на сольватирующую способность. Общая тенденция к росту степени диссоциации и электропроводности растворов

при переходе к растворителям с более высоким значением ϵ была замечена еще в 90-х годах прошлого века (У. Томсон, В. Нернст, И. А. Каблуков). Однако не во всех случаях эта зависимость однозначна. Так, дипольный момент молекулы HCN в 1,5 раза больше, чем молекулы воды, а растворимость большинства солей в синильной кислоте меньше, чем в воде, что связано с большей энергией реорганизации растворителя, требуемой для сольватации ионов.

В отдельных случаях степень диссоциации растворенного электролита зависит не только от полярности растворителя или значения ϵ , но и от других его свойств. Так, хлороводород при растворении в этаноле диссоциирует практически полностью и ведет себя как сильный электролит. Этому способствует протекание протолитической реакции с образованием иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ — сольватированного протона. Нитробензол имеет примерно такое же значение ϵ , как этанол, но из-за слабых протоноакцепторных свойств степень диссоциации HCl в нем мала.

Подвижность ионов также зависит от природы растворителя. В 1905—06 гг. П. Вальден и Л. А. Писаржевский установили закономерность, согласно которой произведение предельной подвижности ионов и вязкости раствора примерно постоянно:

$$u_j^\circ \eta \approx \text{const.} \quad (11.2)$$

Такая закономерность непосредственно следует из закона Стокса для движения шаровидных тел постоянного радиуса в вязкой жидкости. Она характеризует, в частности, изменение подвижности ионов в определенном растворителе при изменении температуры. При переходе от одного растворителя к другому она соблюдается для электролитов со слабо сольватированными ионами, например, для $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$. Для других электролитов наблюдаются довольно значительные отклонения от этой закономерности. Они вызваны, в первую очередь, различием степеней сольватации ионов в разных растворителях и отсюда различием их эффективных радиусов.

В водных растворах электролитов значения молярной электропроводности Λ , а также ионных электропроводностей λ_i отдельных ионов всегда возрастают по мере уменьшения концентрации растворенного вещества [ср. уравнения (10.18) для растворов слабых электролитов и (10.21) для растворов сильных электролитов]. В неводных растворах и эта закономерность нарушается, и в отдельных случаях на кривых Λ — c появляются максимумы и минимумы (рис. 11.1). Эта тенденция усиливается в растворителях с

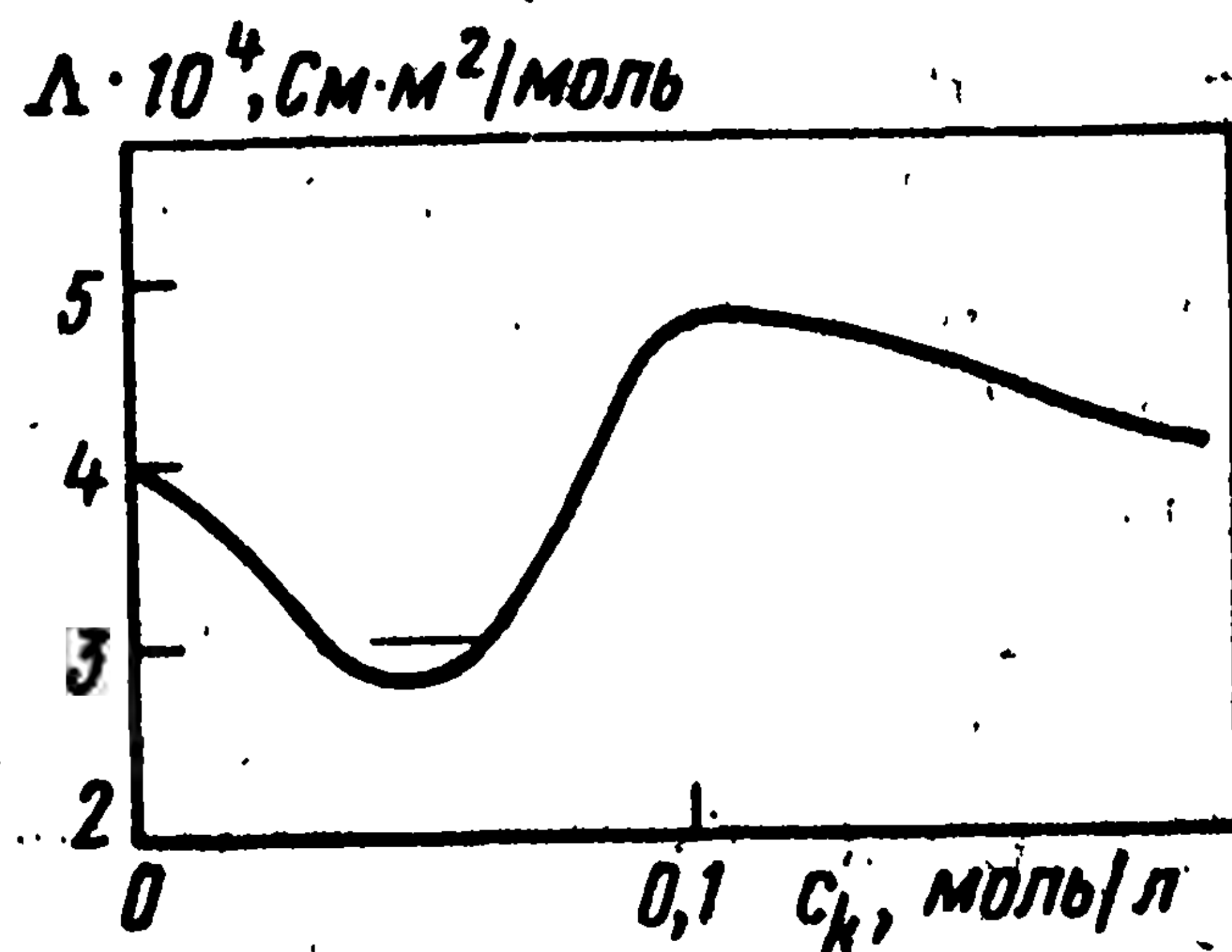


Рис. 11.1. Кривая зависимости молярной электропроводности раствора AgNO_3 в пиридине от концентрации

низкой диэлектрической проницаемостью. Такое anomальное поведение неводных растворов объясняется равновесным образованием различных ионных ассоциатов (ионных пар или тройников), а также комплексных соединений. По этой же причине при изменении концентрации часто резко изменяются значения чисел переноса отдельных ионов; иногда эти числа даже принимают значения меньше нуля или больше единицы.

В водных растворах наблюдаются повышенная подвижность и электропроводность ионов водорода, обусловленные дополнительной передачей протонов вдоль цепочки молекул воды, соединенных водородными связями (см. разд. 10.6.4). В растворах неводных протонсодержащих растворителей (например, в аммиаке) иногда тоже наблюдается повышенная подвижность водородных ионов. В то же время в растворах апротонных растворителей, содержащих ионы H^+ (например, из-за введения в раствор HCl), подвижность этих ионов не отличается от подвижности других, т. е. имеет место обычный механизм миграции сольватированных протонов в растворе.

11.3. ИОНОПРОВОДЯЩИЕ РАСПЛАВЫ

Во многих электрохимических устройствах (электролизерах, химических источниках тока и др.) в качестве электролита широко используют расплавы галогенидов (в частности, хлоридов) различных металлов, а также расплавы нитратов, карбонатов и некоторых других солей с температурой плавления в интервале от 150 до 1500 °C. Расплавы солей могут быть либо однокомпонентными (чистыми), либо многокомпонентными, т. е. состоять из смеси нескольких солей (для снижения температуры плавления в эвтектической области).

Расплавы в качестве электролитов имеют большое значение, поскольку позволяют реализовать при высоких температурах процессы, которые при более низких температурах протекают со слишком малой скоростью, а также процессы, продукты которых неустойчивы в водных растворах, например, электролитическое получение щелочных металлов.

Особый класс ионопроводящих расплавов представляют собой системы на основе оксидов (обычно смеси оксида металла и оксида неметалла, например, CaO и SiO_2), температура плавления которых лежит в пределах 1200—2500 °C. Такие расплавы часто образуются в высокотемпературных металлургических производствах.

Ионная электропроводность большинства твердых кристаллических солей или оксидов крайне мала (исключение составляют так называемые твердые электролиты, которые будут рассмотрены в разд. 11.4): ионы в кристаллических решетках этих соединений жестко фиксированы и не могут перемещаться под действием наложенного электрического поля. При плавлении ионные кристаллы распадаются на свободные ионы: электро-

проводность скачком резко увеличивается, в отдельных случаях выше 100 См/м, т. е. до более высоких значений, чем у самых высокопроводящих растворов электролитов.

При плавлении кристаллов с ковалентными связями (например, AlCl_3 или TiCl_4) электропроводность расплава остается низкой — меньше 0,1 См/м, т. е. степень диссоциации ковалентной связи после плавления мала. Ковалентные кристаллы отличаются от ионных также и значительно более низкой температурой плавления. Различия между этими двумя типами кристаллов выражены довольно четко; кристаллов с промежуточными свойствами мало.

Характерной особенностью расплавов ионных кристаллов (ионных жидкостей) является высокая концентрация свободных ионов — около 25 М. Из-за малых межионных расстояний между ионами действуют значительные электростатические силы, поэтому в расплавах четко выражена тенденция к образованию различных ионных ассоциатов — ионных пар, тройников, комплексных ионов и т. д.

Другая особенность ионных жидкостей — отсутствие посторонней («инертной») молекулярной среды между ионами, в частности, растворителя. В связи с этим в них нет ни ион-молекулярных, ни многих видов неэлектростатических взаимодействий.

Как показывают результаты рентгеноструктурных исследований, при плавлении ионных кристаллов сохраняется некоторый близкий порядок: в непосредственной близости от катиона более вероятно нахождение аниона, и наоборот. Межионные расстояния при плавлении не увеличиваются, а скорее, несколько уменьшаются. Тем не менее, объем соли при плавлении заметно увеличивается, обычно на 10—20%. Это указывает на появление в расплаве довольно большого количества пустот (дырок). Дырки постоянно образуются и исчезают вследствие

Таблица 11.2. Значения электропроводности σ , чисел переноса катиона t_+ , молярной Λ и ионной λ_+ электропроводности и энергии активации электропроводности A_σ для ряда расплавов и водных растворов

Соединение	Т, °С		σ , См/м	t_+	$\Lambda \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$\lambda_+ \cdot 10^4$, См·м ² /моль	A_σ , кДж/моль
	плавл.	измер.					
LiCl	614	620	587	0,75	183	137,2	5,2
NaCl	800	850	375	0,62	133,5	82,8	9,2
KCl	790	800	219	0,62	103,5	64,2	15
RbCl	715	715	117	0,58	94	54,2	16,7
CsCl	646	660	114	0,64	66,7	42,7	15
MgCl ₂	712	730	105	0,48	28,8	13,8	15,9
CaCl ₂	772	800	200	0,48	64	30,7	19,1
SrCl ₂	873	900	198	0,26	55,7	14,5	18,1
PbCl ₂	501	550	169	0,24	53	12,7	7,2
0,1 М KCl (aq)	—	18	1,12	0,494	112	55,3	11,3

флуктуационных явлений при молекулярно-кинетическом движении ионов. Средний их размер — 1—2 межионных расстояний; они равномерно распределены по всему объему жидкости.

В табл. 11.2 приведены значения электропроводности, чисел переноса t_+ , концентраций ионов, молярной ($\Lambda = \sigma/c_k$) и ионной ($\lambda_+ = t_+ \Lambda$) электропроводности для ряда расплавов, а также для раствора 0,1 М КСl. Хотя электропроводность расплавов велика, подвижности ионов в ионной жидкости значительно меньше, чем в водных растворах; по-видимому, высокая концентрация ионов создает трудности для их взаимного перемещения.

В настоящее время считают, что решающее значение в электропроводности расплавов имеет наличие в них дырок. При наложении электрического поля ближайший (по направлению миграции) ион перескакивает в дырку, оставляя на прежнем месте новую дырку, в которую в свою очередь перескакивает следующий ион и т. д. Таким образом, миграция ионов носит характер не плавного перемещения в вязкой среде, а ионодырочных переходов.

Перескок иона требует преодоления некоторого энергетического барьера с энергией активации A_σ . Скорость этого процесса (значение электропроводности) подчиняется температурной зависимости, выражаемой известным уравнением Аррениуса (см. разд. 14.1)

$$\sigma = B \exp(-A_\sigma/RT). \quad (11.3)$$

Значения A_σ для ряда расплавов приведены в табл. 11.2.

Электропроводность расплавов, в отличие от водных растворов, увеличивается по мере уменьшения кристаллографического радиуса анионов и катионов, поскольку отсутствует выравнивающее действие сольватных оболочек и перескок ионов облегчается при малом радиусе. В расплавах смесей двух солей часто наблюдаются положительные или отрицательные отклонения электропроводности (а также и многих других свойств) от аддитивности. Эти отклонения вызываются двумя причинами: изменением размеров дырок и образованием новых видов смешанных ионных ассоциатов.

По ряду общих свойств (вязкости, теплопроводности и др.) расплавы мало отличаются от растворов. Поверхностное натяжение их в 2—3 раза выше, чем для водных растворов. Как будет показано в разд. 12.3, это приводит к ухудшению смачивания ионными жидкостями многих твердых тел, в том числе таких важных электродных материалов, как уголь или графит.

В многокомпонентных системах, где возникают градиенты концентрации, наблюдается диффузия ионов. В индивидуальных расплавах можно изучать самодиффузию ионов с использованием радиоактивных изотопов. В отличие от подвижностей ионов, которые в расплавах меньше, чем в водных растворах, коэффициенты диффузии имеют тот же порядок, что и в водных растворах — около 10^{-9} м²/с. Таким образом, для расплавов неприменимо уравнение Эйнштейна (4.6). Это объясняется зна-

нительным вкладом ионных пар в диффузионный перенос: так как эти пары незаряжены, они не переносят ток и снижают вычисленные значения ионной подвижности.

При контакте металлических электродов с расплавами на них легко устанавливается равновесный электродный потенциал. Однако его измерение связано с двумя трудностями: подбором подходящих достаточно коррозионно-устойчивых электродов сравнения и возникновением заметных диффузионных потенциалов на границах раздела между разными расплавами. Опыт показывает, что потенциал металлического электрода в расплаве своей соли (т. е. активность катиона) зависит от природы аниона. Однако колебания значений активности в расплавах не очень значительны. Это связано со сравнительно небольшим разбросом межионных расстояний в разных расплавах (весь объем которых заполнен ионами близкого размера) по сравнению с их разбросом в водных растворах. По этой причине и межионные электростатические силы (которые весьма значительны) в разных расплавах не очень сильно различаются.

Во время электролиза состав индивидуального расплава вблизи поверхности электрода не изменяется, а только уменьшается его количество (объем). Образующаяся пустота заполняется при течении всей жидкой массы расплава, которое здесь заменяет привычный для водных растворов диффузионный перенос ионов. В связи с этим изменяется, в частности, способ измерения чисел переноса ионов: вместо определения изменения концентраций в приэлектродных слоях по методу Гитторфа в расплавах исследуют изменение объема в этих слоях.

Из-за высоких температур электрохимические реакции в расплавах протекают, как правило, с большой скоростью и с низкой поляризацией. Для таких реакций плотности тока обмена составляют до $10^4 \div 10^5$ А/м². Поэтому реакционная способность в расплавах (а также в высокотемпературных системах с твердыми электролитами) обычно определяется не кинетическими, а термодинамическими особенностями системы.

В ходе электрохимических реакций в расплавах часто возникают побочные процессы и явления, осложняющие течение основного процесса. Это относится, в частности, к технически очень важной группе реакций электрометаллургического получения многих металлов (кальция, бария и др.) из расплавленных солей. Для многих таких процессов наблюдается взаимодействие осаждаемого (иногда дисперсного) металла с коррозионно-активным расплавом, например



в ходе которого образуются валентно-ненасыщенные соединения (часто окрашенные). Эти соединения, образуясь на катоде, переходят в расплав, и, достигая анода, вновь окисляются до CaCl_2 . Такой процесс приводит к заметному снижению выхода

по току металла. Он равносителен переносу атомов кальция (или электронов) по расплаву от катода к аноду. Интенсивность этого процесса зависит от состава расплава и может быть снижена добавлением солей, образующих с основной солью различные ионные ассоциаты или комплексы.

Расплавы, как правило, оказывают сильное коррозионное воздействие не только на продукты реакции, но и на разнообразные металлические и неметаллические конструкционные материалы, используемые в ячейках и реакторах.

Во время электролиза в расплавах при больших плотностях тока иногда возникает так называемый «анодный эффект» — образование газовой рубашки около поверхности электрода, сопровождаемое сильным искрением и резким повышением напряжения. Этот эффект зависит от материала анода и от анионного состава расплава. Причины его установлены не до конца. В значительной степени он обусловлен недостаточным смачиванием поверхности электрода расплавом, что вызывает «прилипание» газовых пузырьков к ней.

11.4. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

11.4.1. Ионные полупроводники

Впервые электропроводность твердых солей и оксидов исследовал М. Фарадей в 1833 г. Тогда еще не было известно о различном характере проводимости твердых солей и металлов. В период 1914—1927 гг. К. Тубандт (Германия) и начиная с 1924 г. А. Ф. Иоффе с сотр. провели ряд фундаментальных исследований, в ходе которых был доказан механизм миграции ионов в кристаллической решетке на макроскопические расстояния. Было показано, что при прохождении тока через такой твердый электролит на его границе с металлами происходят электрохимические превращения, подчиняющиеся законам Фарадея.

В отдельных случаях (особенно при повышенных температурах) в твердых солях наблюдается смешанная электронная и ионная проводимость. Типичными веществами с чисто ионной проводимостью являются галогениды и сульфиды ряда металлов, например, AgBr , Ag_2S , PbCl_2 , CuCl_2 и многие другие.

При комнатной температуре электропроводность σ таких веществ обычно невысока. С ростом температуры значения σ сильно возрастают (рис. 11.2). Температурная зависимость электропроводности может быть передана уравнением (11.3). Значительной температурной зависимости соответствует высокое значение энергии активации A_0 электропроводности.

Электропроводность ионных кристаллов сильно зависит от степени их чистоты. Посторонние примеси в кристалле заметно повышают значения σ особенно при более низких температурах, когда собственная электропроводность чистого вещества еще низка.

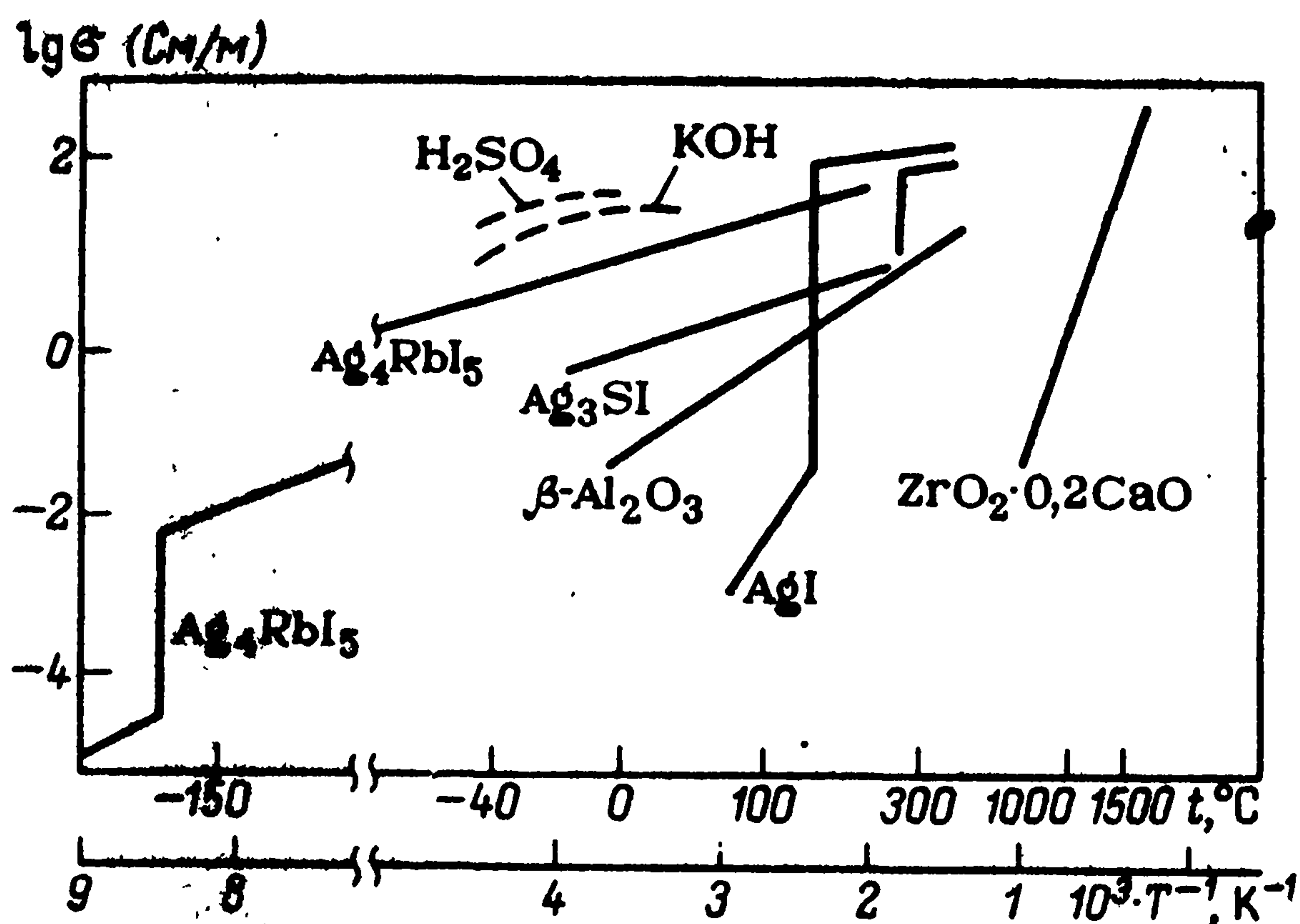


Рис. 11.2. Зависимость электропроводности ряда твердых электролитов от температуры (пунктир — электропроводность растворов 4 М H_2SO_4 и 8 М KOH)

Все эти особенности — низкие значения σ , большая температурная зависимость, влияние примесей — напоминают поведение электронно-дырочных полупроводников. По аналогии с ними можно рассматривать такие соединения как ионные полупроводники с собственной и с примесной проводимостью.

Ионные полупроводники, как правило (но не всегда), имеют униполярную проводимость по ионам одного знака. Так, в соединениях AgBr , PbCl_2 и др. число переноса катиона t_+ близко к единице. В смешанном оксиде $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдается чистая проводимость по анионам O^{2-} ($t_- = 1$).

В идеальном ионном кристалле все ионы жестко локализованы в узлах, где они совершают только тепловые колебательные движения; перенос иона из одного узла в другой под влиянием электростатического поля (миграция) или градиента концентрации (диффузия) в таком кристалле невозможен. Поэтому первоначально явление ионной проводимости в твердых ионных кристаллах было непонятным.

В 1926 г. Я. И. Френкель показал, что при температурах выше абсолютного нуля невозможно существование идеальных кристаллов. Под влиянием тепловых колебаний часть ионов покидают свои узлы и размещаются в межузловом пространстве, оставляя в своих прежних узлах вакансии. Такие точечные дефекты получили название дефектов по Френкелю. Эти представления были далее развиты в 1935 г. В. Шоттки, который указал, что дефекты возникают также вследствие удаления отдельных ионов или ионных пар из пространства кристаллической решетки, например на поверхность кристалла, — дефекты по Шоттки. Оба вида точечных дефектов находятся в тепловом равновесии, с остальной частью кристалла и носят флуктуационный характер: самопроизвольно возникают и ис-

чезают. Их концентрация резко увеличивается с ростом температуры, т. е. энергия активации их образования высока. Концентрацию дефектов можно вычислить статистическим путем. Для кристалла NaCl вблизи температуры плавления она составляет около 10^{-3} М.

Точечные дефекты играют решающую роль в электропроводности твердых ионных кристаллов. Миграция ионов происходит путем эстафетного перескока ионов в ближайшие (по направлению действия поля) вакансии. Связь между значением электропроводности σ и концентрацией вакансий однозначна, так что эта концентрация может быть определена и по данным об электропроводности.

Наряду с тепловыми вакансиями, в ионных кристаллах возникают вакансии под влиянием примесей. Если зарядность иона примеси отличается от зарядности одноименного иона основного кристалла, то для сохранения электронейтральности часть узлов кристалла должна оставаться пустой. Такие примесные дефекты мало зависят от температуры и сказываются главным образом при низких температурах, когда количество тепловых вакансий мало.

Из-за малой концентрации тепловых вакансий электропроводность чистых ионных полупроводников невелика — от 10^{-10} до 10^{-2} См/м. В примесных полупроводниках электропроводность в отдельных случаях выше. Самый известный пример примесного ионного полупроводника — твердый электролит на основе диоксида циркония $ZrO_2 \cdot nMO_x$, где $MO_x = CaO, Y_2O_3$ и т. д. Если внедрить в кристаллическую решетку ZrO_2 вместо иона Zr^{+4} некоторое число двух- или трехзарядных катионов, то уменьшается количество отрицательных ионов O^{2-} . Вследствие этого образуются кислородные вакансии и возникает проводимость по ионам кислорода. Практически такая проводимость появляется только при высоких температурах. При $1000^\circ C$ твердый электролит состава $ZrO_2 \cdot 0,11Y_2O_3$ имеет электропроводность около 12 См/м.

11.4.2. Ионные проводники

Уже давно было обнаружено, что при температуре выше $147^\circ C$, когда β - или γ -AgI переходят в α -AgI, характер проводимости AgI резко изменяется. При температуре фазового перехода электропроводность σ скачком увеличивается почти на 4 порядка (от 10^{-4} до 1 См/м). В отличие от электропроводности в области более низких температур, при $>147^\circ C$ энергия активации очень мала и электропроводность лишь мало увеличивается с ростом температуры (см. рис. 11.2).

Начиная с 60-х годов текущего столетия было открыто большое число соединений с аналогичными свойствами: высоким значением электропроводности и низким температурным

коэффициентом. Часть этих соединений — двойные соли на основе иодида (или других галогенидов) серебра $n\text{AgI} \cdot m\text{MX}$, где MX имеет с AgI либо общий катион, либо общий анион. Наиболее известным примером является $\text{RbAg}_4\text{I}_5 (=4\text{AgI} \cdot \text{RbI})$, у которого такой характер проводимости появляется уже при -155°C и сохраняется до температур $>200^\circ\text{C}$. При 25°C электропроводность этого соединения равна 26 См/м, т. е. такая же, как у 7%-ного раствора KOH. Другим примером является Ag_3SI , который выше 235°C образует α -фазу с электропроводностью 100 См/м.

Такой же характер проводимости присущ и другому классу соединений — так называемым полиалюминатам (или бетаалюминатам) натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где n колеблется от 3 до 11. Электропроводность поликристаллических образцов этого соединения составляет при комнатной температуре около 0,5, а при 300°C — около 10 См/м.

Из-за высоких значений электропроводности, наблюдаемых в отдельных случаях даже при комнатной температуре, такие соединения часто называют суперионными проводниками, или ионными сверхпроводниками. Для использования таких терминов нет оснований; правильнее говорить о «твердых ионных проводниках».

Для всех ионных проводников характерен строго униполярный характер проводимости: в случае двойных солей серебра проводимость обусловлена миграцией ионов серебра, в случае полиалюминатов натрия — миграцией ионов натрия.

Открытие разнообразных ионных проводников вызвало большой интерес, поскольку их можно использовать в химических источниках тока и других устройствах. В результате многочисленных исследований было показано, что высокая подвижность ионов в таких соединениях является следствием определенным образом организованной структуры кристаллической решетки. В этой решетке неподвижные ионы одного вида (чаще всего анионы) фиксированы в узлах и образуют довольно жесткую недеформирующуюся подрешетку. В отличие от нее подрешетка второго иона (катиона) разупорядочена: катион не привязан к определенному месту, а может занять любое место из большого числа равновероятных. Так как в данный момент ион физически находится в одном месте, остальные возможные места играют роль вакансий для перемещения иона. При этом стирается различие между узлами и междоузлиями — образуется своеобразная катионная жидкость с высокой подвижностью. Если вакансии определенным образом ориентированы относительно жесткой анионной подрешетки, электропроводность в кристалле анизотропна, т. е. зависит от пространственного направления. Как и в случае ионных полупроводников, такое состояние свойственно определенным структурам и сохраняется только в том температурном интервале, в котором данная кристаллографическая структура устойчива.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

12.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

12.1.1. Поверхностные и межфазные слои

Макроскопически зона контакта электрода и электролита — двумерная поверхность, отделяющая одну фазу от другой. Микроскопически эта зона имеет сложное строение: вблизи границы раздела возникают поверхностные слои определенной толщины, отличающиеся по свойствам от основных фаз. В поверхностном слое частицы окружены другими частицами несимметрично и действующие на них силы не уравниваются. Это приводит к изменению концентраций по сравнению с объемом фазы, а также к изменению энергетического состояния отдельных частиц и слоя в целом.

На рис. 12.1 показана схема строения поверхностного слоя водного раствора электролита на границе с газовой фазой. Молекулы воды, несмотря на тепловое движение, вблизи поверхности ориентируются в пространстве. Ионы вблизи поверхности менее гидратированы, чем в объеме раствора, поэтому пребывание ионов в поверхностном слое энергетически невыгодно, и они выталкиваются из него в объем раствора.

В поверхностном слое металлов наблюдается аналогичное неравномерное распределение электронов.

При контакте двух конденсированных фаз (например, металла и раствора электролита) свойства поверхностного слоя каждой фазы под воздействием второй фазы изменяются. Совокупность двух поверхностных слоев при контакте конденсированных фаз называют межфазным слоем.

12.1.2. Поверхностные избытки

Толщина поверхностного слоя составляет обычно доли или единицы нанометра. При переходе от поверхности в объем фазы свойства меняются плавно, поэтому невозможно точно лока-

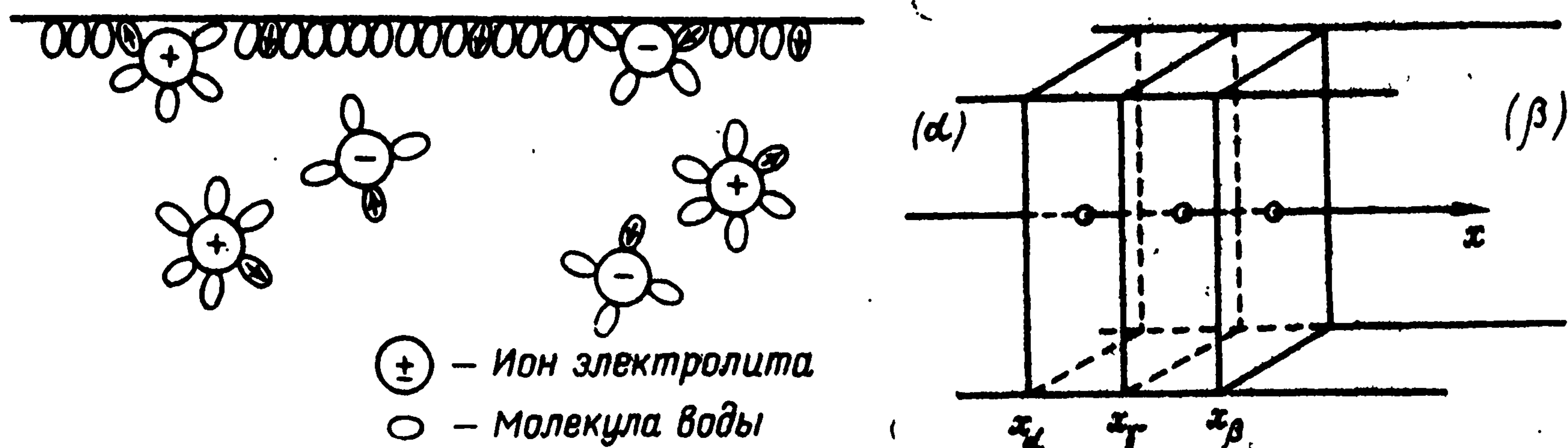


Рис. 12.1. Строение поверхностного слоя водного раствора электролита (изображены только те молекулы воды, которые ориентированы в поверхностном слое или в первой сольватной оболочке ионов; стрелка направлена к положительному концу диполя)

Рис. 12.2. Координаты границ межфазного слоя и поверхности Гиббса

лизовать границы поверхностного слоя и определить его толщину. Это затрудняет количественную характеристику слоя.

Эту трудность обходят следующим образом. Внешние границы межфазного слоя (рис. 12.2, плоскости с координатами x_α и x_β) располагают заведомо вне пределов поверхностных возмущений. В самом межфазном слое выбирают условную поверхность раздела, называемую поверхностью Гиббса (координата x_γ). Состояние реального слоя (верхний индекс s) сравнивают с состоянием идеализированного такой же толщины, в котором свойства каждой из фаз сохраняются неизменными вплоть до поверхности Гиббса, т. е. в котором нет изменений (индекс id). Вводят понятие поверхностных избытков (индекс σ) веществ или энергии в реальном слое по отношению к идеальному, например,

$$G^{(\sigma)} \equiv G^{(s)} - G^{(id)}. \quad (12.1)$$

Обычно поверхностные избытки относят к единице площади поверхности раздела S (поверхностная плотность избытков).

Число молей компонента j в реальном межфазном слое $n_j^{(s)}$ равно

$$S \int_{x_\alpha}^{x_\beta} c_j^{(s)} dx,$$

а в идеальном слое составляет

$$n_j^{(id)} = S [c_j^{(\alpha)} (x_\gamma - x_\alpha) + c_j^{(\beta)} (x_\beta - x_\gamma)].$$

Отсюда получаем для поверхностного избытка вещества $\Gamma_j \equiv n_j^{(\sigma)}/S$ (моль/м²)

$$\Gamma_j = \int_{x_\alpha}^{x_\beta} c_j^{(s)} dx - c_j^{(\alpha)} (x_\gamma - x_\alpha) - c_j^{(\beta)} (x_\beta - x_\gamma). \quad (12.2)$$

В отличие от параметра $n_j^{(s)}$, который всегда положителен, параметры $n_j^{(\sigma)}$ и Γ_j могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Параметр Γ_j называют адсорбцией по Гиббсу.

Значение адсорбции Γ_j не зависит от выбора внешних границ межфазного слоя; если границы сдвинуты слишком далеко внутрь фазы, то в этих зонах $c_j^{(s)}$ равно $c_j^{(\alpha)}$ (или $c_j^{(\beta)}$) и значение Γ_j от этого не изменится.

Однако значение Γ_j зависит от положения поверхности Гиббса. Его выбирают так, чтобы для одного из компонентов (обозначаемого индексом $j=0$) значение Γ_j , определяемое уравнением (12.2), обращалось в нуль. Если одной из соприкасающихся фаз является раствор, то в качестве такого компонента выбирают растворитель. После того как фиксировано положение

ние поверхности Гиббса, можно однозначно определить значения гиббсовой адсорбции остальных компонентов. Таким образом, адсорбцию компонента j определяют относительно компонента $j=0$.

Выбранное таким образом положение поверхности Гиббса сохраняют и при расчете поверхностных избытков других параметров, например энергии Гиббса $G^{(s)}$.

На границе водного раствора с металлом из-за эффекта ориентации молекул воды имеет место некоторая их положительная адсорбция, т. е. $c_{H_2O}^{(s)} > c_{H_2O}^{(a)}$. Так как, по определению, $\Gamma_{H_2O} = 0$, это означает, что поверхность Гиббса несколько сдвинута внутрь металла относительно физической границы раздела металл/раствор.

Более общим является другое определение гиббсовой адсорбции: значение Γ_j равно количеству вещества j , которое необходимо добавить в систему (сохраняя постоянным количество компонента $j=0$), чтобы при увеличении межфазной границы на единицу площади состав объемных фаз не изменился. Это определение применимо и в случае химических превращений в поверхностном слое. В рассматриваемом здесь случае оба определения совпадают.

Совокупность поверхностных избытков всех компонентов иногда называют поверхностной фазой (в отличие от реального поверхностного слоя).

12.1.3. Электрическое строение межфазных слоев

При контакте электрода и электролита межфазный слой в целом электронейтрален. Однако из-за неравномерного распределения заряженных частиц в нем образуются двойные электрические слои (д. э. с.) с характерным для них распределением потенциала.

Различают два вида д. э. с.: поверхностный и пограничный.

Поверхностный д. э. с. целиком сосредоточен в поверхностном слое одной из фаз (например, вызванный неравномерным распределением электронов в металле, ориентацией дипольных молекул воды в растворе и т. д.). Возникающий при этом скачок потенциала (потенциал внутри фазы по отношению к точке на внешней ее границе) называют поверхностным потенциалом $\chi^{(k)}$ данной фазы k .

Пограничный д. э. с. образован обкладками, расположенными в разных фазах: «внутренней» обкладкой в металле (из-за избытка или недостатка электронов в поверхностном слое) с плотностью зарядов $Q_{s,m}$ и «внешней» обкладкой противоионов в растворе (избыток катионов или анионов) с плотностью зарядов $Q_{s,p} = -Q_{s,m}$; вызванный этим слоем скачок потенциала называют пограничным потенциалом Φ .

Представление об образовании д. э. с. на поверхности электродов было выдвинуто Г. Гельмгольцем в 1853 г. Длительное время учитывался только пограничный д. э. с. На значительную роль других видов д. э. с. впервые указал А. Н. Фрумкин в 1919 г.

Каждый из видов д.э.с. и создаваемый им скачок потенциала вносит вклад в общий гальвани-потенциал φ_g данной границы

$$\varphi_g^{(\beta, \alpha)} = \chi^{(\beta)} - \chi^{(\alpha)} + \Phi^{(\beta, \alpha)}. \quad (12.3)$$

Адсорбционные и ориентационные явления в поверхностных слоях подчиняются своим специфическим закономерностям. В то же время, равновесное значение гальвани-потенциала, согласно уравнению (2.11), зависит только от объемных свойств фаз. Возникает вопрос, каким образом сумма всех независимых составляющих правой части уравнения (12.3) всегда постоянна и равна заданному значению φ_g . Это объясняется тем, что при установлении равновесия пограничный д.э.с. выполняет регулирующую функцию: между фазами (электродом и раствором) происходит односторонний переход зарядов до тех пор, пока пограничный потенциал Φ не принимает значения, удовлетворяющего уравнению (12.3). Если по какой-то причине изменятся адсорбционные или ориентационные составляющие поверхностных потенциалов, то соответствующим образом изменится и пограничный потенциал.

Образование всех видов д.э.с. вызывает сильные электростатические поля в межфазном слое. Расстояние между обкладками д.э.с. как правило, меньше 1 нм, а разность потенциалов достигает нескольких вольт. Отсюда следует, что напряженность поля E в пределах д.э.с. может быть больше 10^9 В/м.

12.2. АДСОРБЦИЯ

12.2.1. Виды адсорбции

Адсорбция компонента j характеризуется кривой распределения его концентрации $c_j^{(s)}$ по сечению поверхностного или межфазного слоя. Эта кривая может иметь различный характер (рис. 12.3). При положительной адсорбции кривая проходит через максимум (кривая 1). Часто накапливающийся в поверхностном слое компонент входит в состав только одной фазы [например, фазы (β)] и не существует во второй фазе. В этом случае говорят об адсорбции данного компонента (адсорбата) на поверхности второй фазы (α) — адсорбента. В предельном случае все адсорбированные частицы вплотную прижаты к поверхности адсорбента, и кривая распределения имеет узкий и высокий максимум (кривая 2), соответствующий положению частиц в первом слое от поверхности адсорбента. Этот предельный случай называют монослойной адсорбцией. При монослойной адсорбции формальное значение концентрации $c_j^{(s)}$ в адсорбционном слое велико и значение Γ_j практически совпадает с количеством вещества на единице площади $n_j^{(s)}/S$, которое мы обозначим A_j и назовем реальной адсорбцией.

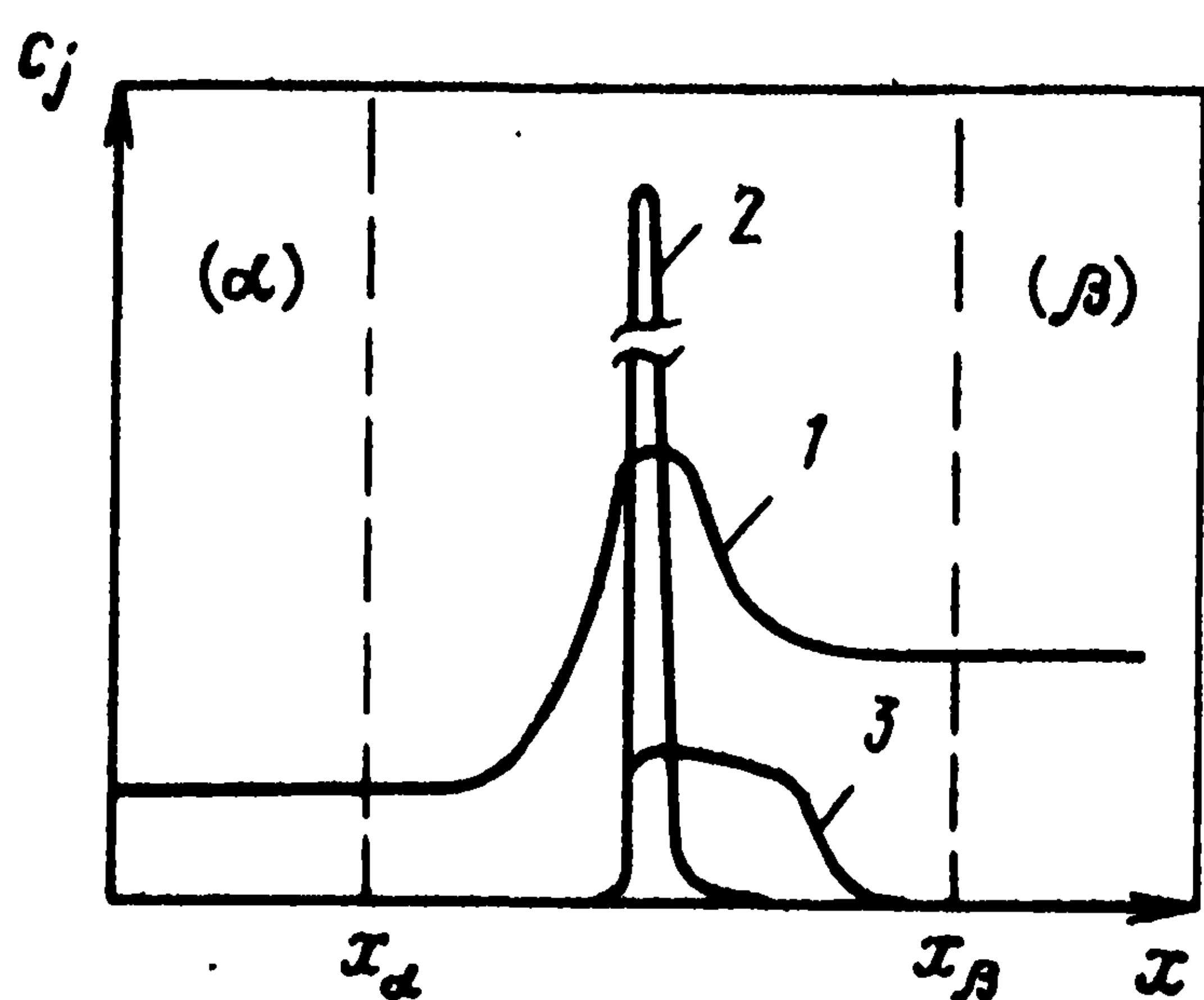


Рис. 12.3. Кривые распределения концентраций компонентов в поверхностном слое

В других случаях на поверхности адсорбента могут образоваться несколько слоев адсорбирующегося компонента, и кривая распределения концентрации адсорбата имеет четко выраженное плато (кривая 3).

Если компонент j может существовать в обеих фазах (кривая 1), то после контактирования фаз он перераспределяется и, в частности, переходит в объем фазы, где его раньше не было. В этом случае говорят об абсорбции (объемном поглощении) компонента.

Если обе соприкасающиеся фазы конденсированы и весь объем заполнен несжимаемыми веществами, то положительная адсорбция одних компонентов сопровождается отрицательной адсорбцией (десорбцией) других. Это явление называют адсорбционным вытеснением.

Для монослойной адсорбции характерно существование предельного значения адсорбции, которое достигается при полном покрытии поверхности частицами данного вещества, т. е. при полном заполнении монослоя. Предельная адсорбция A_j° зависит от эффективной площади поверхности S_j , занимаемой одной частицей, $A_j^\circ = 1/(S_j N_A)$. Этот параметр характеризует число мест, которые могут быть заняты адсорбированными частицами.

Удобным параметром для количественной оценки адсорбции при монослойном характере является степень заполнения поверхности, определяемая соотношением

$$\theta = A_j/A_j^\circ \quad (0 \leq \theta \leq 1). \quad (12.4)$$

Значение адсорбции в каждом отдельном случае зависит от свойств как адсорбата («адсорбируемости»), так и адсорбента («адсорбционной способности»). Вещества с повышенной адсорбируемостью называют поверхностно-активными. Условно считают адсорбцию незначительной при $\theta < 0,1$ и значительной при $\theta > 0,5$.

12.2.2. Энергия адсорбции

Адсорбция каждого компонента в межфазном слое сопровождается изменением энергии Гиббса и энтальпии системы, т. е. совершением работы \bar{w}_j и выделением теплоты \bar{q}_j . Энергия адсорбции — алгебраическая сумма всех энергетических эффектов, связанных с процессами: а) образования связи адсорбент — адсорбат; б) десорбции других компонентов; в) разрыва связей (например, при диссоциации или дегидратации молекулы адсорбата); г) с другими видами реорганизации системы.

Силы (неуравновешенные), действующие в поверхностном слое, разнообразны по интенсивности и характеру. Физические межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы слабы, их энергетические эффекты невелики (до 20 кДж/моль). Эти силы медленно убывают с ростом расстояния (т. е. действуют в сравнительно широкой зоне) и вызывают слабую полислойную адсорбцию.

В отличие от ван-дер-ваальсовых, химические силы быстро убывают с увеличением расстояния и резко локализованы; они носят характер химического взаимодействия поверхностного атома (иона) адсорбента и частицы адсорбата. Химические силы велики; энергия образующихся связей составляет до 400—500 кДж/моль. Поэтому адсорбция в этих случаях часто сопровождается химическими изменениями, например, диссоциацией адсорбата. Так, молекулярный водород при абсорбции на чистой поверхности платины диссоциирует на атомы; при этом каждый адсорбированный атом водорода ковалентно связан с одним поверхностным атомом кристаллической решетки платины



Адсорбцию, вызванную действием химических сил, называют хемосорбцией.

12.2.3. Изотермы адсорбции

Значение адсорбции компонента j в данной системе зависит от температуры T и от концентрации компонента в объеме фазы $c_{v,j}$. Общее уравнение адсорбции может быть представлено в виде $A_j = f(T, c_{v,j})$. Зависимость адсорбции от объемной концентрации адсорбата (или в случае газов от давления) при постоянной температуре называют изотермой адсорбции, а зависимость адсорбции от температуры при постоянной концентрации — изобарой адсорбции. По виду изотермы адсорбции интерпретируют адсорбционные данные. При монослойной адсорбции изотермы обычно представляют в виде $\theta_j = f(c_{v,j})$ (далее индекс j будет опущен).

Изотерма Генри. В простейшем случае степень заполнения поверхности пропорциональна объемной концентрации:

$$\theta = Bc_v. \quad (12.6)$$

Аналогичный закон установил в 1803 г. У. Генри для растворимости газов в воде, поэтому данное выражение называют изотермой Генри. Адсорбционный коэффициент B (м³/моль) зависит от теплоты адсорбции: $B = B^\circ \exp(\bar{q}/RT)$. Изотерма Генри справедлива при малых заполнениях поверхности (например, $\theta < 0,1$).

Изотерма Ленгмюра. При увеличении значения θ , когда число свободных мест на поверхности сокращается, часто наблюдается зависимость вида

$$\theta = Bc_v/(1 + Bc_v) \quad \text{или} \quad \theta/(1 - \theta) = Bc_v. \quad (12.7)$$

Это уравнение было выведено И. Ленгмюром в 1916 г. на основе трех предположений: а) число адсорбционных мест ограничено и значение адсорбции не может превысить значение A° ; б) поверхность однородна — все адсорбционные места име-

ют одно и то же значение теплоты адсорбции и, следовательно, коэффициента B ; в) между адсорбированными частицами нет сил взаимодействия. Скорость адсорбции пропорциональна доле свободных мест на поверхности $(1-\theta)$ и объемной концентрации: $v_a = k_a c_V (1-\theta)$, а скорость десорбции — доле занятых мест: $v_d = k_d \theta$. В стационарном состоянии эти две скорости равны. Обозначая $k_a/k_d = B$, получаем уравнение (12.7).

Изотерма Темкина. Часто наблюдаемые отступления опытных данных от изотермы Ленгмюра объясняются недостаточной обоснованностью второго и третьего предположений. В 1939 г. М. И. Темкин рассмотрел случай так называемой равномерной неоднородности поверхности, когда теплота адсорбции на разных местах различна и колеблется от максимального \bar{q}_0 до минимального значения \bar{q}_1 (соответственно значения B изменяются от B_0 до B_1), причем разные значения теплот адсорбции в этом интервале равновероятны. Поверхность характеризуется безразмерным коэффициентом неоднородности $f \equiv (\bar{q}_0 - \bar{q}_1)/RT$. Из полученного решения вытекает, что при $f \geq 5$ и в области средних заполнений $(0,2 \leq \theta \leq 0,8)$

$$\theta = g + (1/f) \ln c_V \quad \text{или} \quad \exp(f\theta) = B_0 c_V, \quad (12.8)$$

$$g \equiv (1/f) \ln B_0.$$

Это уравнение называют логарифмической изотермой Темкина.

Изотерма Фрумкина. В 1928 г. А. Н. Фрумкин вывел уравнение для взаимодействия адсорбированных частиц. Взаимное притяжение приводит к росту теплоты адсорбции, отталкивание — к ее уменьшению. Количественно эти эффекты зависят от степени заполнения поверхности и могут быть представлены в виде $\bar{q}_\theta = \bar{q}_0 - f_{вз} RT \theta$, где $f_{вз}$ — фактор взаимодействия, имеющий положительное значение в случае отталкивания частиц и отрицательное — в случае их притяжения (часто вместо фактора $f_{вз}$ пользуются аттракционной постоянной $a \equiv -f_{вз}/2$). В результате получается изотерма вида

$$[\theta(1-\theta) \exp(f_{вз}\theta) = B_0 c_V. \quad (12.9)$$

При значениях $f_{вз} \geq 5$ и средних заполнениях $0,2 \leq \theta \leq 0,8$) это уравнение практически совпадает с уравнением изотермы Темкина. Это означает, что значительные отталкивательные силы оказывают такое же действие, как и равномерная неоднородность поверхности. Поэтому по виду опытной адсорбционной изотермы нельзя судить о причинах отклонений от ленгмюровской зависимости.

12.2.4. Адсорбция в электрохимических системах

Адсорбционные явления на межфазных границах электрод/электролит имеют ряд характерных особенностей.

а. Влияние электродного потенциала на адсорбцию. Количественные значения адсорбции обычно зависят от потенциала

электрода. Часто вещества, хорошо адсорбирующиеся в одной области потенциалов, вытесняются из межфазного слоя в другой области.

б. Силы взаимодействия. Существуют два вида адсорбции ионов из раствора на поверхности электродов: электростатическая под действием заряда на поверхности металла и специфическая под действием химических (неэлектростатических) сил. Специфически адсорбируемые ионы называют поверхностно-активными. Специфическая адсорбция сильнее выражена для анионов.

в. Адсорбция растворителя. Адсорбция молекул растворителя проявляется в их ориентации и упорядоченном расположении вдоль поверхности раздела. Так как в индивидуальном растворителе практически вся поверхность покрыта ими, то адсорбция других компонентов возможна только при десорбции части молекул растворителя.

г. Адсорбция реагентов. Во многих случаях адсорбция реагента является одной из первых стадий электрохимической реакции, предшествующей стадии переноса заряда.

д. Адсорбция продуктов электрохимических превращений очень распространена. Выше был приведен пример адсорбции молекулярного водорода на платине. На платиновом электроде в водных растворах возможна также адсорбция водорода при отсутствии молекулярного водорода в исходной системе: при потенциалах, отрицательнее 0,3 В (о. в. э.) протекает электрохимическая реакция



в результате которой на поверхности появляются адсорбированные атомы водорода. Этот процесс нестационарен, он прекращается после достижения определенного (зависящего от потенциала) значения θ . Точно так же в области более положительных потенциалов на платине и многих других металлах происходит электрохимическая адсорбция кислорода



12.3. ИЗБЫТОЧНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ СМАЧИВАНИЕ

Избыточную энергию Гиббса поверхностного слоя фазы на границе с газом или вакуумом, отнесенную к единице площади поверхности фазы, называют избыточной поверхностной энергией (и. п. э.) данной фазы и обозначают $\sigma^{(\alpha, \Gamma)}$ (Дж/м²)

$$\sigma^{(\alpha, \Gamma)} \equiv G^{(\sigma)}/S = [G^{(s)} - G^{(id)}]/S. \quad (12.12)$$

Аналогичным образом можно определить и. п. э. для межфазного слоя на границе двух конденсированных фаз (α) и (β): $\sigma^{(\alpha, \beta)}$. Например, для жидкости можно определить и. п. э. на границах с газом $\sigma^{(ж, \Gamma)}$, с другой несмешивающейся жидкостью $\sigma^{ж, ж}$ или с твердым телом $\sigma^{ж, т}$.

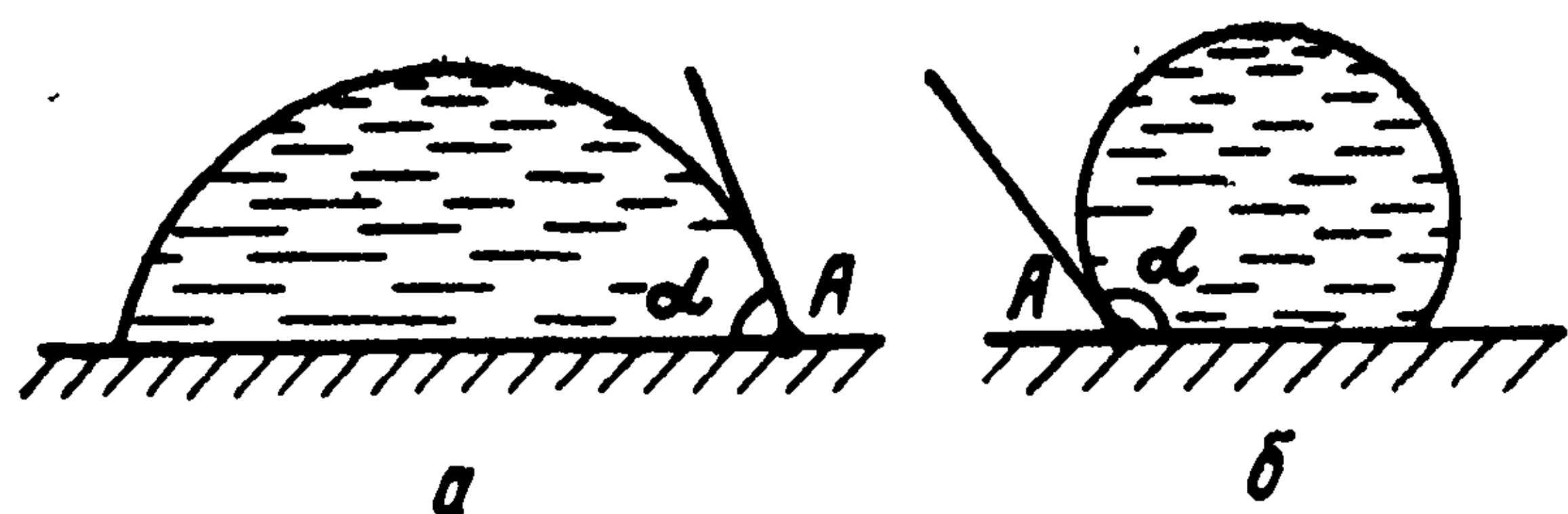


Рис. 12.4. Угол смачивания жидкостью твердого тела с лиофильной (а) и лиофобной (б) поверхностями

Значение и. п. э., по определению, соответствует работе, которую необходимо затратить на образование единицы площади поверхности при сохранении всех остальных параметров. Значение σ для стабильных границ всегда положительно.

Наличие и. п. э. (а также реальных сил, действующих на частицы в поверхностном слое) вызывает стремление к самопроизвольному сокращению площади поверхности раздела. Практически такое сокращение реализуется только для жидкой фазы, в которой частицы свободно перемещаются относительно друг друга.

Стремление жидкости к сокращению поверхности ранее рассматривали как результат действия силы, направленной вдоль поверхности и приводящей к ее стягиванию (аналогично действию упругой пленки, обволакивающей жидкость). Отсюда возник термин «поверхностное натяжение», употребляемый и сегодня. Поверхностное натяжение выражают как силу, действующую на единицу длины (Н/м); для жидкости оно численно совпадает со значением и. п. э., выраженным в Дж/м² (1 Дж = 1 Н·м). Использование этого понятия удобно для наглядной иллюстрации некоторых явлений. Однако оно лишь условно передает сущность явлений, поскольку реальные силы направлены перпендикулярно к поверхности, а не вдоль ее.

Значения и. п. э. непосредственно влияют на смачивание поверхности твердых тел жидкостью. Рассмотрим каплю жидкости, помещенную на гладкую поверхность твердого тела (рис. 12.4); в качестве третьей фазы выступает окружающая газовая атмосфера — воздух. Капля образует с твердой поверхностью определенный угол α — угол смачивания (этот угол измеряется в жидкой фазе). Условно считают, что поверхность смачивается жидкостью, если $\alpha < 90^\circ$ (рис. 12.4, а); если $\alpha > 90^\circ$, поверхность не смачивается (рис. 12.4, б). Угол $\alpha \approx 0^\circ$ соответствует полному смачиванию поверхности — растеканию капли вдоль поверхности с образованием тонкой пленки жидкости.

Поверхности, смачиваемые жидкостью, называют лиофильными по отношению к данной жидкости, а не смачиваемые — лиофобными. Если жидкостью является вода или водный раствор, то применяют термины гидрофильные или гидрофобные поверхности.

Угол смачивания зависит от трех значений и. п. э.: $\sigma^{(ж,г)}$, $\sigma^{(ж,т)}$ и $\sigma^{(т,г)}$. Система равновесна, если суммарная поверхностная энергия Гиббса (сумма произведений площади каждой поверхности раздела на соответствующее значение и. п. э.) минимальна. Это означает, что границы с высоким значением и. п. э. сокращаются за счет увеличения границ с меньшим значением и. п. э.

Количественная зависимость может быть выведена с помощью представлений о действии тангенциальных поверхностных сил. На трехфазную границу раздела, представляющую со-

бой линию (изображенную на рис. 12.4 точкой A), действуют «силы» в трех направлениях. При равновесии $\sigma^{(т,г)} = \sigma^{(т,ж)} + \sigma^{(ж,г)} \cos \alpha$, отсюда

$$\cos \alpha = [\sigma^{(т,г)} - \sigma^{(т,ж)}] / \sigma^{(ж,г)}. \quad (12.13)$$

Характерная особенность электрохимической системы — зависимость значения и. п. э. границы раздела двух проводящих фаз от разности потенциалов между ними. С изменением потенциала меняется плотность избыточных зарядов в поверхностном слое каждой из фаз. Кулоновские силы отталкивания между избыточными одноименными зарядами, направленные вдоль поверхности, противодействуют стремлению поверхности к сокращению и снижают и. п. э. Поэтому чем больше плотность зарядов в межфазном слое, тем ниже и. п. э. Количественная связь между этими параметрами носит весьма общий термодинамический характер и будет рассмотрена в разд. 12.4. По этой же причине потенциал электрода влияет и на смачивание, непосредственно зависящее от значения и. п. э.

12.4. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

12.4.1. Уравнение Гиббса

Избыточная энергия Гиббса поверхностного слоя при постоянных значениях температуры и давления зависит от площади поверхности S и от состава слоя, т. е. от избыточного количества компонентов $n_j^{(\sigma)}$. При изменении площади или состава (достаточно малом, чтобы не учитывать сопутствующие изменения параметров σ и $\mu_j^{(\sigma)}$)

$$\begin{aligned} dG^{(\sigma)} &= [\partial G^{(\sigma)} / \partial S]_{n_j} dS + \sum [\partial G^{(\sigma)} / \partial n_j^{(\sigma)}]_{S, n_i} dn_j^{(\sigma)} = \\ &= \sigma dS + \sum \mu_j^{(\sigma)} dn_j^{(\sigma)}. \end{aligned} \quad (12.14)$$

Параметр $G^{(\sigma)}$ — аддитивная функция площади S и количества компонентов

$$G^{(\sigma)} = \sigma S + \sum n_j^{(\sigma)} \mu_j^{(\sigma)}. \quad (12.15)$$

Вычитая уравнение (12.14) из полного дифференциала уравнения (12.15), находим

$$S d\sigma + \sum n_j^{(\sigma)} d\mu_j^{(\sigma)} = 0. \quad (12.16)$$

Это уравнение, относящееся к поверхностным избыткам, аналогично уравнению Гиббса — Дюгема (3.16) для объемной фазы.

Термодинамическое рассмотрение свойств поверхностного слоя основывается на представлении об адсорбционном равновесии, т. е. о равенстве значений химического потенциала всех

компонентов в объеме фазы и в поверхностном слое

$$\mu_j^{(\sigma)} = \mu_j^{(V)}. \quad (12.17)$$

Подставляя в уравнение (12.16) объемное значение химического потенциала (в дальнейшем, просто обозначаемое μ_j) и деля все члены на S , получаем адсорбционное уравнение Гиббса — важнейшее уравнение термодинамики поверхностного слоя:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_j d\mu_j = RT \sum \Gamma_j d \ln a_j. \quad (12.18)$$

Если система идеальна и в ней возможна адсорбция только одного компонента, уравнение Гиббса можно представить в виде

$$-d\sigma = \Gamma RT d \ln c. \quad (12.19)$$

Таким образом, в случае положительной адсорбции значение σ уменьшается с ростом объемной концентрации, а в случае отрицательной адсорбции — растет.

Для адсорбции двух компонентов, например, растворителя (индекс 0) и растворенного вещества (индекс 1), уравнение имеет вид

$$-d\sigma = \Gamma_0 d\mu_0 + \Gamma_1 d\mu_1. \quad (12.20)$$

Это уравнение не может быть использовано для расчета абсолютной адсорбции, например, по производной $(\partial\sigma/\partial\mu_1)_{\mu_0}$, так как значения μ_0 и μ_1 между собой связаны и невозможно изменять μ_1 , сохраняя μ_0 постоянным (или наоборот). Поэтому, если изменить значение μ_1 (путем изменения концентрации компонента 1), то

$$-d\sigma/d\mu_1 = \Gamma_1 + \Gamma_0 (d\mu_0/d\mu_1). \quad (12.21)$$

Используя уравнение Гиббса — Дюгема (3.16), связывающее $d\mu_0$ и $d\mu_1$, можно видоизменить уравнение (12.21)

$$-d\sigma/d\mu_1 = \Gamma_1 - \Gamma_0 (n_1/n_0). \quad (12.22)$$

Отсюда следует, что термодинамически можно вычислить адсорбцию вещества 1 только в том случае, если само понятие адсорбции определено так, как указано в разд. 12.1, т. е. если считать, что адсорбция другого компонента (растворителя) равна нулю.

12.4.2. Основное уравнение электрокапиллярности

При использовании уравнения Гиббса для границы раздела электрод/электролит заряженные частицы (электроны, ионы) характеризуют значениями электрохимических потенциалов, а границу считают электронейтральной, т. е. поверхностную плотность избыточных зарядов в металле $Q_{s,m}$, обусловленную положительной или отрицательной адсорбцией электронов

($Q_{S,M} = -F\Gamma_e$), считают равной (с обратным знаком) плотности зарядов в поверхностном слое раствора $Q_{S,P} (= F\sum z_j \Gamma_j)$:

$$Q_{S,M} = -Q_{S,P} = -F \sum_j z_j \Gamma_j \quad (12.23)$$

(далее поверхностную плотность зарядов в металле или в растворе электролита для краткости будем называть просто зарядом поверхности).

Уравнение Гиббса для границы металл/электролит имеет вид

$$-d\sigma = \Gamma_e d\bar{\mu}_e + \sum \Gamma_j d\bar{\mu}_j, \quad (12.24)$$

(для незаряженных частиц $\bar{\mu}_j = \mu_j$). Однако в таком виде уравнение нельзя использовать, поскольку в нем фигурируют опытно неопределяемые параметры $d\bar{\mu}_e$ и $d\bar{\mu}_j$ для электрона и для ионов.

Для заряженных частиц с учетом уравнения (3.17) $d\bar{\mu}_j = d\mu_j + z_j F d\psi$. Для электронов в металле (концентрация которых постоянна) $d\mu_e = 0$. Гальвани-потенциал рассматриваемой границы $\varphi_g = \psi^M - \psi^{(P)}$. Используя эти соотношения, а также равенство (12.23), можно преобразовать уравнение (12.24) к виду

$$-d\sigma = Q_{S,M} d\varphi_g + \sum \Gamma_j d\mu_j. \quad (12.25)$$

Полученное уравнение применимо, когда можно изменять потенциал электрода независимо от состава раствора, т. е. когда электрод идеально поляризуем. Для практических расчетов необходимо перейти от опытно неопределяемого гальвани-потенциала к значению электродного потенциала, доступного измерению: $E = \varphi_g - \varphi_{э.с} + \varphi_d + \text{const}$ (где $\varphi_{э.с}$ — гальвани-потенциал электрода сравнения; φ_d — диффузионный потенциал между рабочим раствором и раствором электрода сравнения). Рассмотрим два случая:

1. Постоянный электрод сравнения (например хлоридсеребряный электрод в растворе 0,1 *m* KCl) и достаточно разбавленные рабочие растворы, так что при изменении их концентрации значение φ_d сохраняется практически постоянным. В этом случае $dE = d\varphi_g$ и

$$-d\sigma = Q_{S,M} dE + \sum \Gamma_j d\mu_j. \quad (12.26)$$

2. Раствор, содержащий только два вида ионов (с зарядовыми числами z_+ и z_-), и электрод сравнения, погруженный в тот же раствор. В этом случае диффузионный потенциал отсутствует. Электрод сравнения может быть обратим либо по отношению к катиону (условное обозначение гальвани-потенциала электрода сравнения и электродного потенциала рабочего электрода φ_+ и E_+), либо по отношению к аниону (обозначе-

ния φ_- и E_-). Рассмотрим для определенности последний случай. Из уравнения (2.11) следует для электрода сравнения $d\varphi_- = (1/z_- F) d\mu_-$. Дифференциал электродного потенциала $dE_- = d\varphi_g - d\varphi_-$, а заряд поверхности металла $Q_{s,m} = -F(z_+ \Gamma_+ + z_- \Gamma_-)$. Подставляя эти выражения в уравнение (12.25), и учитывая также, что $z_+/z_- = -\tau_-/\tau_+$ и что, согласно (3.24), $\tau_+ d\mu_+ + \tau_- d\mu_- = RT(\tau_+ + \tau_-) d \ln a_{\pm}$, получаем после несложных преобразований

$$-d\sigma = Q_{s,m} dE_- + [1 + (\tau_-/\tau_+)] RT \Gamma_+ d \ln a_{\pm}. \quad (12.27)$$

Аналогичным образом получаем при использовании электрода сравнения, обратимого относительно катиона:

$$-d\sigma = Q_{s,m} dE_+ + [1 + (\tau_+/\tau_-)] RT \Gamma_- d \ln a_{\pm}. \quad (12.28)$$

Уравнения (12.26) — (12.28) — разные виды основного уравнения электрокапиллярности. Входящие в них параметры могут быть определены на опыте. Эти уравнения можно использовать для расчета одних параметров на основании опытных данных о других параметрах. Например, заряд поверхности электрода при любом потенциале можно определить по наклону кривой зависимости и. п. э. от потенциала, измеренной в растворе определенного постоянного состава (в таком растворе, очевидно, $dE = dE_- = dE_+$)

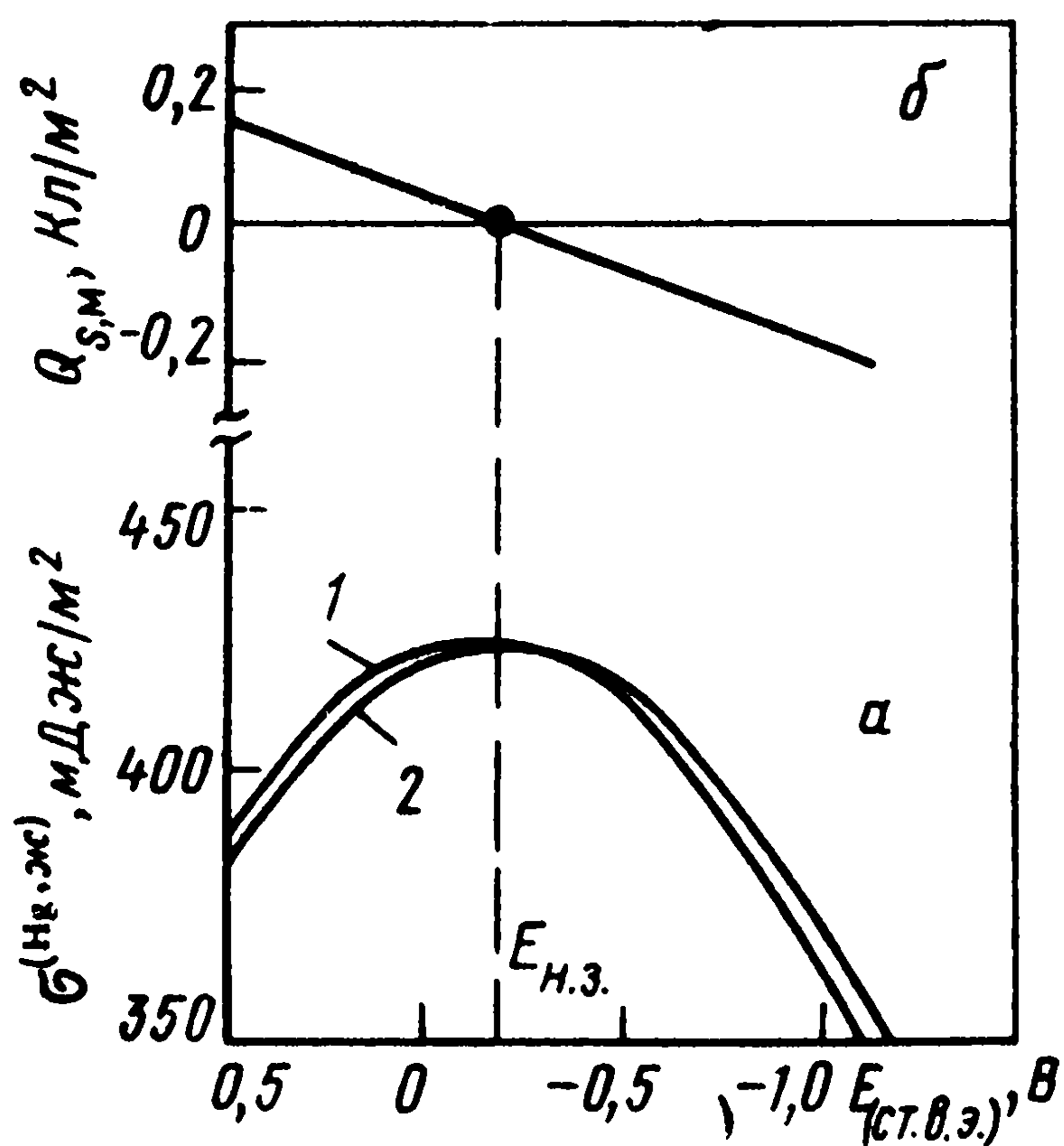
$$Q_{s,m} = -(\partial\sigma/\partial E)_{\mu_j}. \quad (12.29)$$

Это уравнение было впервые получено Г. Липпманом в 1875 г.

В бинарном растворе адсорбцию катионов, согласно уравнению (12.27), можно определить из зависимости и. п. э. от значения a_{\pm}

$$\Gamma_+ = -(1/RT) [\tau_+ / (\tau_+ + \tau_-)] (\partial\sigma / \partial \ln a_{\pm})_{E_-}, \quad (12.30)$$

а адсорбцию анионов — либо аналогичным выражением для Γ_- , либо из опытных данных об адсорбции катионов Γ_+ и о поверхностном заряде $Q_{s,m}$ [см. уравнение (12.23)].



Уравнение Липпмана имеет принципиальное значение для электрохимии. Оно указывает на возможность термодинамического расчета поверхностных зарядов $Q_{s,m}$ по данным измерения и. п. э.

Кривую зависимости и. п. э. от потенциала называют элект-

Рис. 12.5. Электрокапиллярная кривая (а) ртути в растворах NaF (1 — 0,01 М; 2 — 0,1 М) и зависимость поверхностного заряда от потенциала, рассчитанная из кривой 2 (б)

рокапиллярной кривой (э.к.к.). Типичные кривые, измеренные на ртутном электроде в растворах NaF разной концентраций, показаны на рис. 12.5. Там же приведена кривая зависимости значения $Q_{s,m}$ от потенциала, вычисленная по уравнению (12.29).

Электрокапиллярная кривая проходит через максимум. В точке максимума, согласно уравнению (12.29), поверхностный заряд $Q_{s,m}=0$. Потенциал максимума $E_{н.з}$ называют точкой нулевого заряда (т. н. з.). При потенциалах, положительнее т. н. з., поверхность металла заряжена положительно, при более отрицательных потенциалах — отрицательно. Точка нулевого заряда — характерный параметр границы раздела электрод/электролит. Понятие «т. н. з.» играет исключительную роль в электрохимии.

Зная плотность зарядов $Q_{s,m}$ можно вычислить значение пограничного потенциала Φ , входящего в уравнение (12.3). Этого, однако, недостаточно для расчета общего гальвани-потенциала, так как другие слагаемые в этом уравнении опытно неопределяемы.

Для металлов, на которых возможна электрохимическая адсорбция компонентов [например, водорода по реакции (12.10)], понятие заряда поверхности становится более сложным — необходимо различать свободный и полный заряд поверхности. Подробнее эти вопросы будут рассмотрены в разд. 12.8.6 на примере платинового электрода.

12.5. СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Рассмотрим подробнее структуру д. э. с. на поверхности контакта металлического электрода и водного раствора электролита.

Под структурой д. э. с. подразумевают характер распределения избыточных зарядов, а также специфически адсорбированных ионов в поверхностном слое электролита. От этого распределения зависит ход потенциала и напряженность поля в д. э. с., а также общие свойства границы раздела.

Избыточные заряды в металле всегда плотно «прижаты» к поверхности раздела. Избыточные заряды в растворе — ионы — подвержены тепловым движениям и несмотря на электростатическое притяжение, несколько отходят от поверхности.

Удобным параметром, характеризующим распределение зарядов в д. э. с., является дифференциальная емкость электрода $C \equiv dQ_{s,m}/dE$ (Ф/м²). Чем дальше (в среднем) уходят избыточные ионы от поверхности, тем, очевидно, меньше значение емкости. Значение дифференциальной емкости может быть найдено дифференцированием кривой зависимости $Q_{s,m}$ от потенциала (двухкратным дифференцированием электрокапиллярной кривой). Значительно более точен способ прямого измерения емкости (разд. 12.6). Типичное значение емкости д. э. с. при расчете на истинную поверхность составляет около 0,2 Ф/м².

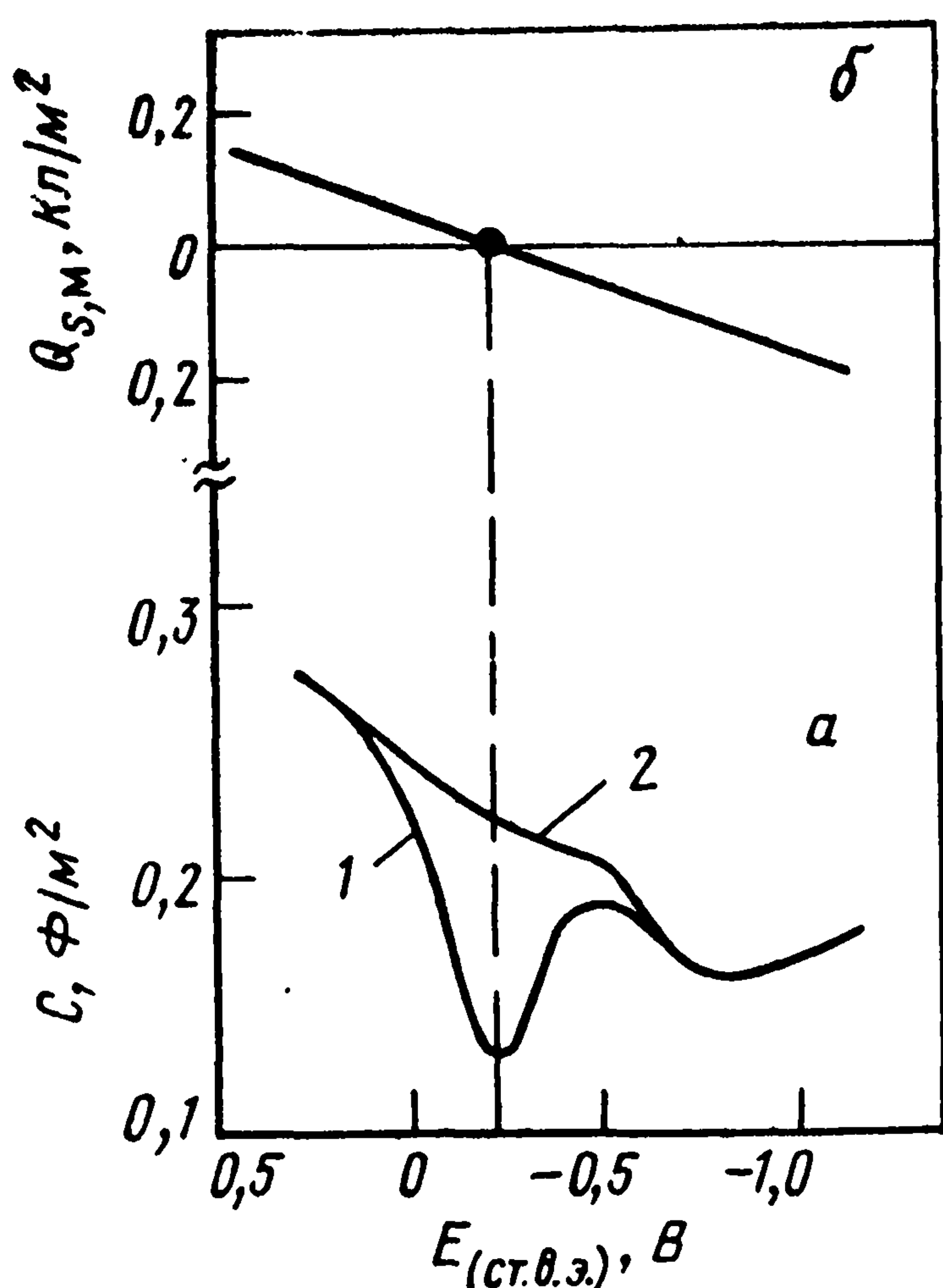


Рис. 12.6. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в растворах NaF с концентрацией 0,01 М (1) и 0,1 М (2) (а) и зависимость поверхностного заряда от потенциала, рассчитанная из кривой 2 (б)

Значение дифференциальной емкости зависит от потенциала и при малых концентрациях от концентрации электролита (рис. 12.6). В разбавленных растворах наблюдается минимум емкости вблизи точки нулевого заряда. По мере удаления от т. н. э. емкость возрастает, стремясь при значительных положительных и отрицательных потенциалах к определенным пре-

дельным значениям. При увеличении концентрации емкость в области минимума возрастает и, начиная с некоторой концентрации, минимум емкости исчезает.

Значение поверхностной плотности зарядов $Q_{s,m}$ можно найти не только дифференцированием э. к. к., но и интегрированием C, E -кривой от т. н. э. до заданного потенциала E (рис. 12.6). Совпадение $Q_{s,m}, E$ -кривых, вычисленных из э. к. к. и из емкостных кривых, свидетельствует о взаимной согласованности результатов, полученных этими двумя методами измерения. При расчетах, связанных с интегрированием опытных данных, точность обычно больше, чем при дифференцировании. Однако значения $E_{н.э.}$, необходимые для интегрирования C, E -кривой, определяют по положению максимума э. к. к.

Для описания электрических свойств границ раздела предложены различные модели строения д. э. с. В этих моделях рассматривают в первую очередь пограничный д. э. с. — распределение электростатически адсорбированных ионов в приэлектродной зоне раствора, а также часть д. э. с., вызванную специфической адсорбцией ионов из раствора. Эти два вида д. э. с. объединяют названием «ионный д. э. с.». В более простых моделях не учитывают слагаемые поверхностных потенциалов металла $\chi_e^{(M)}$ и раствора $\chi^{(P)}_{H_2O}$, вызванные соответственно распределением электронов и ориентацией адсорбированных молекул воды.

Рассмотрим распределение электростатического потенциала ионного д. э. с. в зависимости от расстояния x от поверхности. Условно выберем точку отсчета в глубине раствора, т. е. будем считать $\psi = 0$ при $x \rightarrow \infty$. Потенциал при $x = 0$ обозначим ψ_0 . Параметр ψ_0 представляет собой общий скачок потенциала ионного д. э. с. Знак его совпадает со знаком $Q_{s,m}$. В отсутствие специфической адсорбции ионов значение ψ_0 совпадает с погранич-

ным потенциалом Φ . При наличии специфической адсорбции он включает еще адсорбционный потенциал $\chi^{(P)}_{\text{адс}}$ — часть поверхностного потенциала раствора, вызванную специфической адсорбцией ионов одного знака и электростатической адсорбцией соответствующего количества противоионов (поскольку этот потенциал относится к раствору, направление его отсчета обратное по сравнению с направлением пограничного потенциала или поверхностного потенциала металла).

В т. н. з. в отсутствие специфической адсорбции ионов $\psi_0 = 0$. Значение ψ_0 при других потенциалах соответствует разности $E - E_{\text{н.з}}$ с учетом небольшой поправки, связанной с изменениями поверхностных потенциалов $\delta\chi$

$$E - E_{\text{н.з}} = \psi_0 + \delta\chi_e^{(M)} - \delta\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(P)} \approx \psi_0; \quad (12.31)$$

значения $\delta\chi$ обычно малы.

12.5.1. Модель Гельмгольца

Согласно представлениям Г. Гельмгольца, д. э. с. имеет жесткую структуру и все избыточные заряды со стороны раствора прижаты к границе раздела. Таким образом, д. э. с. уподобляется конденсатору с обкладками на расстоянии δ максимального приближения центра ионов к поверхности. Емкость д. э. с. зависит от δ и от ϵ среды между обкладками. Принимая δ равным $(1-2) \cdot 10^{-10}$ м и $\epsilon = 4,5$ (в слое между обкладками молекулы воды ориентированы и значение ϵ намного меньше, чем в объеме раствора), получаем $C \approx 0,2 \div 0,4$ Ф/м², что соответствует наблюдаемым значениям. Однако эта модель имеет недостаток: емкость, рассчитанная по ней, не зависит ни от концентрации, ни от потенциала, что противоречит опыту (модель не учитывает теплового движения ионов).

12.5.2. Модель Гуи — Чапмена

Тепловое движение ионов в д. э. с. учтено в теориях, которые развивали независимо друг от друга Г. Гуи во Франции (1910 г.) и Д. Чапмен в Англии (1913 г.).

В результате совместного действия электростатических сил и теплового движения в растворе вблизи поверхности электрода создается диффузное распределение избыточных ионов и образуется диффузная часть д. э. с., или диффузный слой.

Распределение зарядов и потенциала рассчитывают как в изложенной в разд. 10.8 теории межионных взаимодействий Дебая — Хюккеля с той лишь разницей, что «центральный заряд» — заряженная поверхность — имеет здесь не точечную или шаровидную, а плоскую форму. (Теория Гуи — Чапмена была создана примерно за 10 лет до теории Дебая — Хюккеля и, вероятно, имела большое влияние на развитие последней.)

Уравнение Пуассона для плоской одномерной задачи имеет вид

$$d^2\psi/dx^2 = -(1/\epsilon_0\epsilon) Q_V(x), \quad (12.32)$$

где $Q_V(x)$ — объемная плотность избыточных зарядов.

Общий избыточный заряд в растворе на единицу поверхности $Q_{S,P}$ определяется выражением

$$Q_{S,P} = \int_0^\infty Q_V(x) dx. \quad (12.33)$$

Интегрируя уравнение Пуассона по x и учитывая уравнение (12.33), а также то, что в глубине раствора $(d\psi/dx)_{x \rightarrow \infty} = 0$, находим

$$Q_{S,M} = -Q_{S,P} = -\epsilon_0\epsilon (d\psi/dx)_{x=0} \quad (12.34)$$

(знак минус указывает, что при $Q_{S,M} > 0$ должно быть $d\psi/dx < 0$).

Объемная плотность зарядов зависит от распределения ионов, которое подчиняется уравнению Больцмана

$$Q_V(x) = F \sum z_j c_j(x) = F \sum z_j c_{V,j} \exp(-z_j F \psi / RT). \quad (12.35)$$

Подставляя данное выражение в уравнение (12.32), получаем основное дифференциальное уравнение распределения потенциала

$$d^2\psi/dx^2 = -(F/\epsilon_0\epsilon) \sum z_j c_{V,j} \exp(-z_j F \psi / RT). \quad (12.36)$$

Воспользуемся вспомогательным математическим тождеством

$$(d\psi/dx)^2 \equiv 2 \int (d^2\psi/dx^2) d\psi, \quad (12.37)$$

справедливость которого легко доказывается дифференцированием обеих частей по x . Подставим в него уравнение (12.36) и проинтегрируем его по ψ от текущего значения ψ до $\psi=0$ (при $x \rightarrow \infty$). Константу интегрирования определяем из условия, что при $\psi=0$ также $(d\psi/dx)=0$. В результате получаем

$$(d\psi/dx)^2 = (2RT/\epsilon_0\epsilon) \sum c_{V,j} [\exp(-z_j F \psi / RT) - 1]. \quad (12.38)$$

Для упрощения рассмотрим бинарный раствор z — z -валентного электролита. В этом случае

$$(d\psi/dx)^2 = (2RTc_V/\epsilon_0\epsilon) [\exp(-zF\psi/RT) + \exp(zF\psi/RT) - 2] = (2RTc_V/\epsilon_0\epsilon) [2 \operatorname{sh}(zF\psi/2RT)]^2. \quad (12.39)$$

Параметры ψ и $d\psi/dx$ имеют разный знак, поэтому

$$d\psi/dx = -2 (2RTc_V/\epsilon_0\epsilon)^{1/2} \operatorname{sh}(zF\psi/2RT). \quad (12.40)$$

Подставляя в уравнение (12.34) значение производной $d\psi/dx$ при $x=0$, находим для поверхностной плотности зарядов

$$Q_{S,M} = 2A \sqrt{c_V} \operatorname{sh}(zF\psi_0/2RT), \quad (12.41)$$

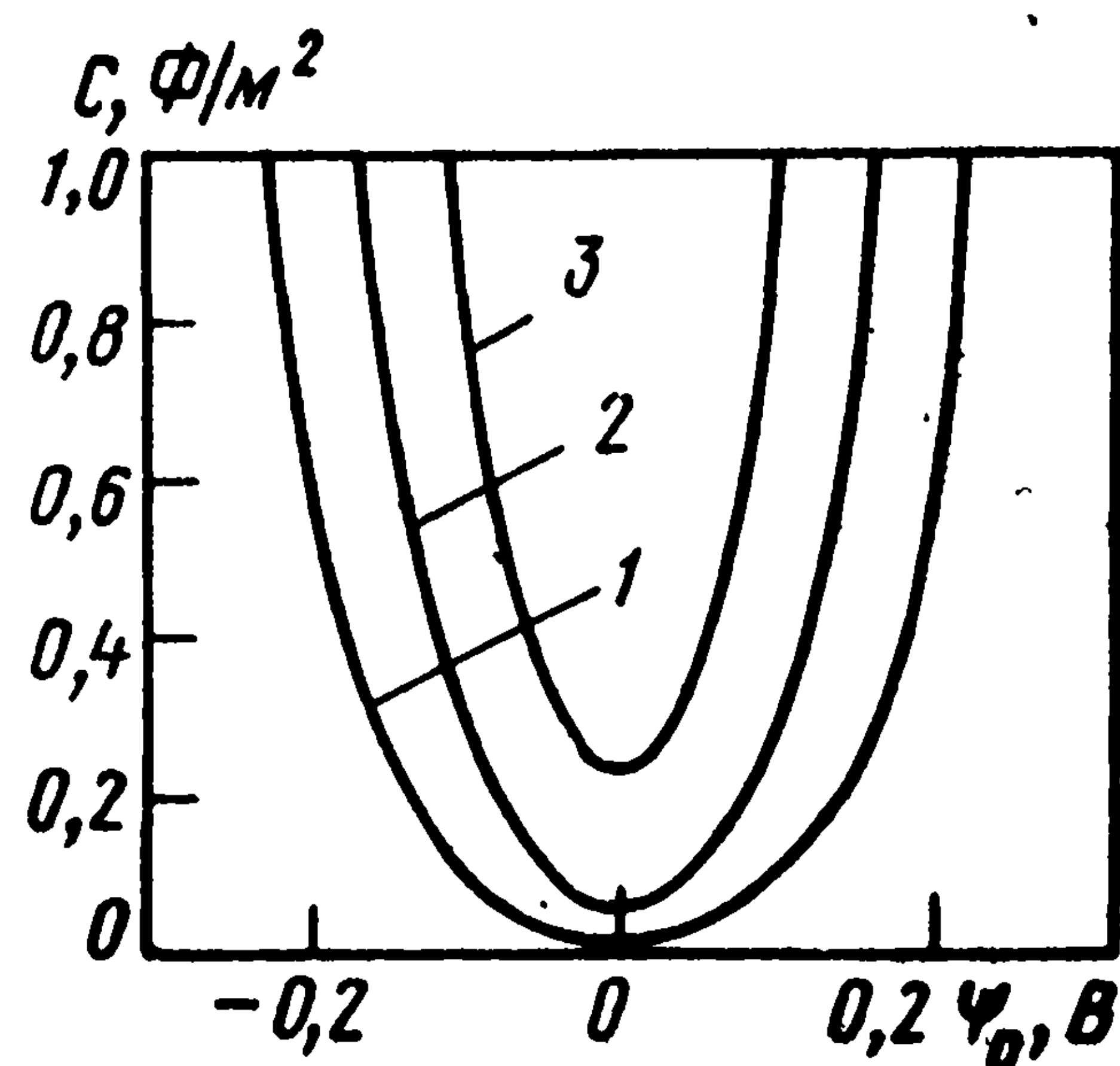
где $A \equiv (2RT\epsilon_0\epsilon)^{1/2}$.

Это уравнение связывает параметры $Q_{S,M}$ и ψ_0 . Из него следует выражение для дифференциальной емкости

$$C \equiv dQ_{S,M}/d\psi_0 = (zFA \sqrt{c_V}/RT) \operatorname{ch}(zF\psi_0/2RT). \quad (12.42)$$

Рис. 12.7. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала, рассчитанная по теории Гуи — Чапмена при $z_+ = |z_-| = 1$ и разных концентрациях:

1 — 10^{-4} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} М



На рис. 12.7 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала ψ_0 и концентрации c_v , рассчитанные по уравнению (12.42) для $z=1$ и в предположении, что в диффузионном слое $\epsilon=78$. В отличие от модели Гельмгольца, модель Гуи — Чапмена качественно правильно передает наличие минимума емкости вблизи т. н. з. и рост емкости по мере увеличения значения $|\psi_0|$ и концентрации.

Однако при значениях концентраций выше 10^{-2} М и потенциала $|\psi_0| > 0,05$ В, рассчитанные значения емкости намного выше опытных (см. рис. 12.6). Расхождения объясняются тем, что в модели Гуи — Чапмена, в отличие от модели Гельмгольца, не учитывается собственный размер ионов и допускается приближение их центра на сколь угодно близкое расстояние к физической поверхности.

12.5.3. Модели Штерна и Грэма

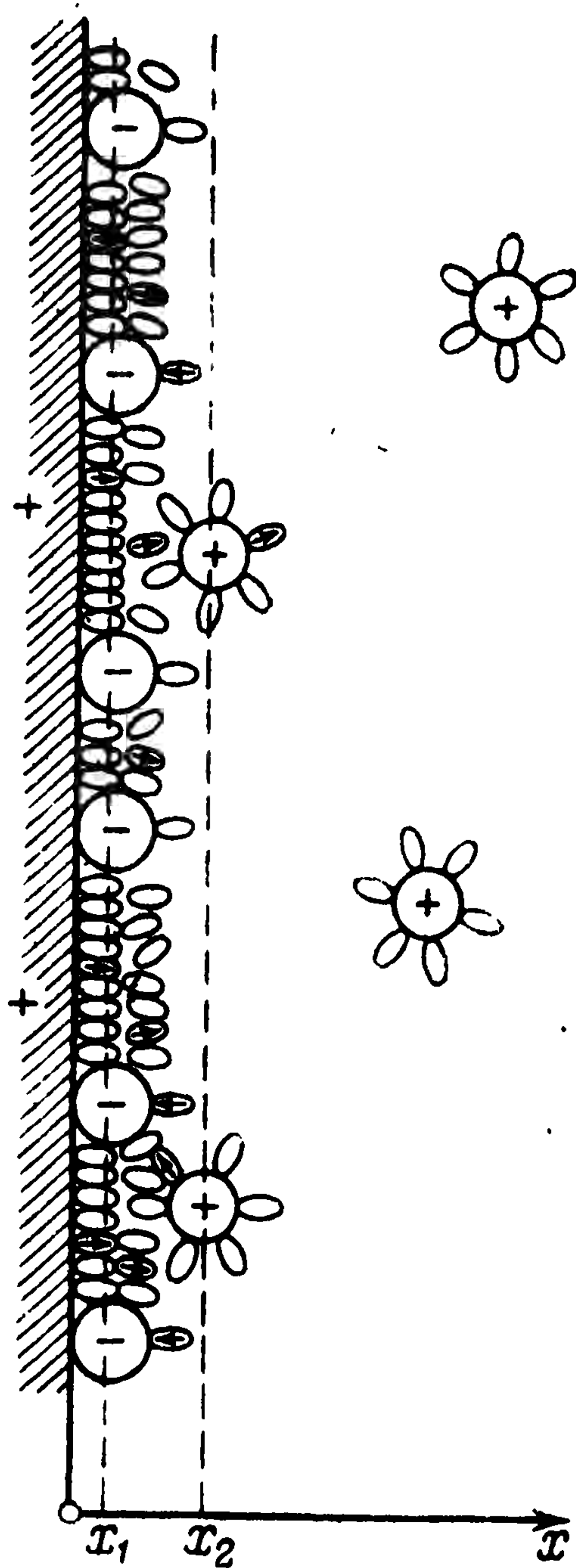
В 1924 г. О. Штерн (Германия) предложил новый вариант теории д. э. с., в которой учитывался реальный размер ионов, а также возможность специфической (неэлектростатической) адсорбции ионов. В 1947 г. Д. Грэм (США) значительно усовершенствовал эту теорию, устранив ряд недостатков, имевшихся в прежних вариантах.

Объединив представления Гельмгольца и Гуи — Чапмена, Штерн ввел понятие о плоскости максимального приближения ионов к поверхности — так называемой плоскости Гельмгольца с координатой x_g (зависящей от радиуса ионов) и потенциалом ψ_g .

Заряды внешней обкладки д. э. с. можно разделить на две части. Одна часть ($Q_{s,g}$) локализована на этой плоскости и образует плотную, или гельмгольцевую, часть д. э. с. Вторая часть ($Q_{s,d}$) под воздействием теплового движения образует диффузную часть д. э. с. Специфически адсорбированные ионы располагаются на плоскости Гельмгольца и определяют значение $Q_{s,g}$. Однако, согласно уравнениям теории Штерна, при отсутствии химических сил сохраняется некоторое, отличное от нуля значение $Q_{s,g}$, что физически трудно объяснимо.

Грэм ввел представление о различном характере электростатической и химической адсорбции. В первом случае адсорбционные силы невелики, ионы при адсорбции не деформируются и продолжают участвовать в тепловом движении. Место наи-

Рис. 12.8. Строение двойного электрического слоя по модели Грэма (см. рис. 12.1)



большого их приближения к поверхности электрода называют внешней плоскостью Гельмгольца (координата x_2 , потенциал ψ_2). При наличии более интенсивных (и локализованных) химических сил ионы деформируются, частично дегидратируются и теряют подвижность. Центры специфически адсорбированных ионов, образующих заряд $Q_{S,1}$, находятся на внутренней плоскости Гельмгольца с потенциалом ψ_1 и координатой x_1 ($x_1 < x_2$, рис. 12.8).

Так как д. э. с. в целом электронейтрален, то

$$Q_{S,M} = -(Q_{S,1} + Q_{S,2}). \quad (12.43)$$

В отсутствие специфической адсорбции проникновение ионов на внутреннюю плоскость Гельмгольца невозможно, плотность зарядов $Q_{S,1}$ равна нулю, и уравнение (12.43) превращается в следующее:

$$Q_{S,M} = -Q_{S,2}. \quad (12.44)$$

В этом случае в плотной части д. э. с. ($0 \leq x \leq x_2$) нет зарядов; $d\psi/dx$ постоянна и потенциал меняется линейно от ψ_0 до ψ_2 (рис. 12.9). Согласно уравнению (12.34),

$$Q_{S,M} [= -\epsilon_0 \epsilon (d\psi/dx)] = C_\Gamma (\psi_0 - \psi_2), \quad (12.45)$$

где $C_\Gamma \equiv \epsilon_0 \epsilon / x_2$ — емкость гельмгольцевого слоя.

Эта емкость зависит от природы ионов во внешней обкладке д. э. с., но не зависит от их концентрации. Если металл заряжен отрицательно, то эту обкладку образуют катионы, и значение $C_\Gamma \approx 0,2$ Ф/м². Если же металл заряжен положительно, то внешнюю обкладку образуют анионы (для которых расстояние x_2 меньше, чем для катионов), и значение C_Γ доходит до 0,4 Ф/м². Таким образом, при переходе через т. н. з. значение C_Γ меняется скачкообразно; в каждой из зон (по обе стороны от т. н. з.) оно мало зависит от потенциала.

Заряд диффузной части д. э. с. описывается уравнениями теории Гуи-Чапмена, но при этом интегрирование по переменной x ведется не от 0 до ∞ , а от x_2 до ∞ . В частности,

$$-Q_{S,2} [= Q_{S,M}] = 2A \sqrt{c_V} \operatorname{sh}(zF\psi_2/2RT). \quad (12.46)$$

Сочетая последние два уравнения, окончательно получаем

$$Q_{S,M} = C_\Gamma (\psi_0 - \psi_2) = 2A \sqrt{c_V} \operatorname{sh}(zF\psi_2/2RT). \quad (12.47)$$

Важным параметром такого комбинированного д. э. с. является потенциал ψ_2 . Зависимость значения ψ_2 от концентрации c_V и от общего потенциала ψ_0 (или общего заряда $Q_{S,M}$) может

быть найдена с помощью уравнения (12.47) (рис. 12.10). При достаточно больших значениях $|\psi_0|$ эта зависимость может быть представлена в виде

$$|\psi_0| = \text{const} + (2RT/F) \ln |\psi_0| - (RT/F) \ln c_V. \quad (12.48)$$

Общая дифференциальная емкость д.э.с. C , по определению, равна $dQ_{s,m}/d\psi_0$. Введем понятие емкости диффузной части д.э.с. $C_d \equiv |dQ_{s,2}/d\psi_2|$. Ее можно вычислить по уравнению (12.42), но подставляя значение ψ_2 вместо ψ_0 . Для того чтобы установить связь между тремя видами емкости C , C_g и C_d , продифференцируем уравнение (12.45) по $Q_{s,m}$. Из результата следует, что в рассматриваемом случае, когда $-Q_{s,2}$ можно заменить на $Q_{s,m}$,

$$1/C = 1/C_g + 1/C_d. \quad (12.49)$$

Таким образом, д.э.с. в электрическом отношении можно уподобить цепи из двух последовательно включенных емкостей C_g и C_d (см. рис. 12.9). Общая емкость меньше наименьшей из составляющих. При учете того, что C_g мало зависит от потенциала, а C_d меняется так, как изображено на рис. 12.7, для зависимости общей емкости C от потенциала и концентрации получается хорошее согласие с опытными данными, изображенными на рис. 12.6. При сильном увеличении концентрации и росте $|\psi_0|$ диффузная часть д.э.с. сжимается, емкость C_d возрастает и общая емкость C стремится к предельному значению C_g .

Специфическая адсорбция имеет место на внутренней плоскости Гельмгольца. В зависимости от знака заряда специфически адсорбирующегося иона и от силы адсорбции возможны разные виды кривых распределения потенциала в д.э.с. (рис. 12.11). При адсорбции ионов с зарядом, противополож-

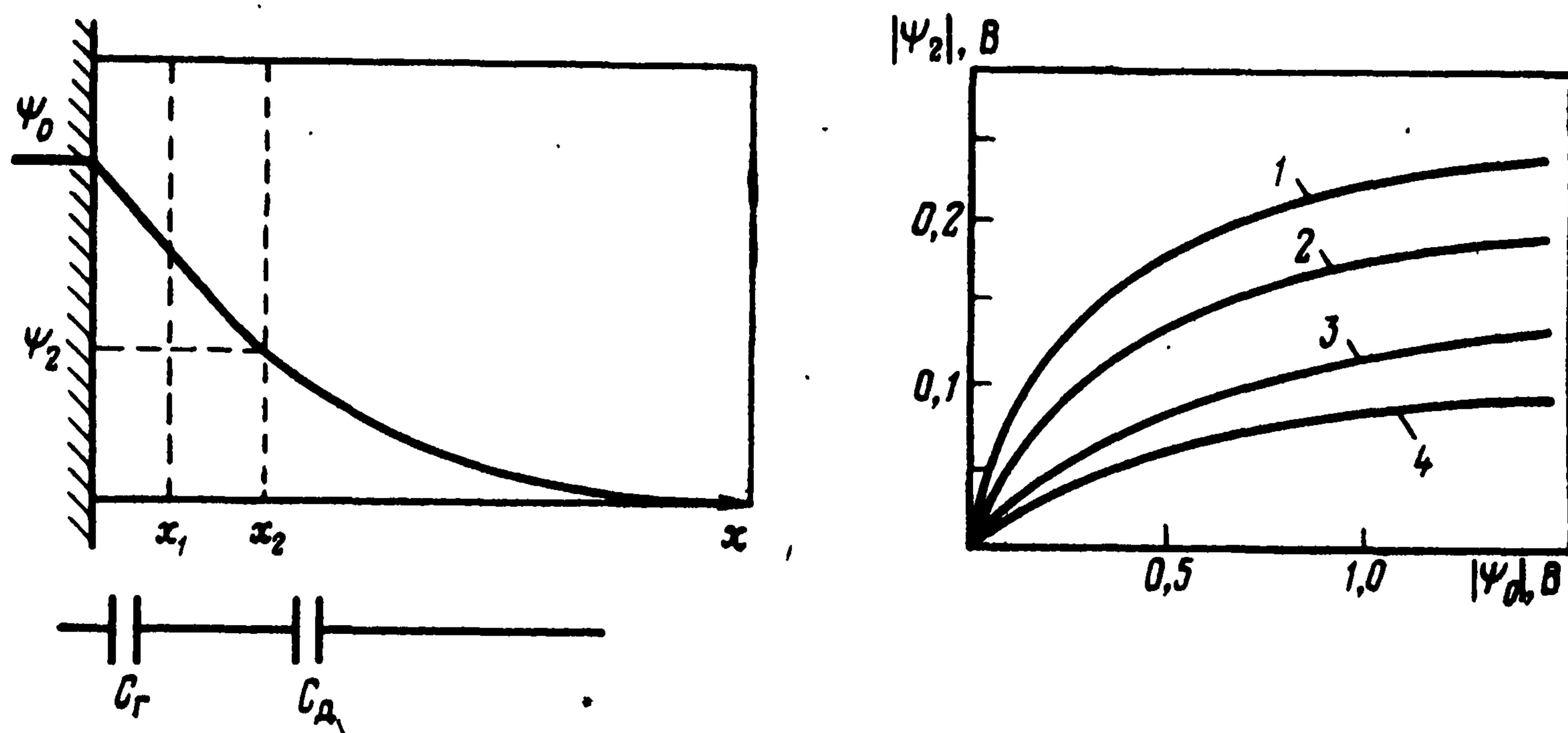


Рис. 12.9. Зависимость потенциала от координаты x в пределах двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции ионов (модель Грэма)

Рис. 12.10. Зависимость ψ_2 от ψ_0 в растворах NaF разной концентрации:
1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 1 M

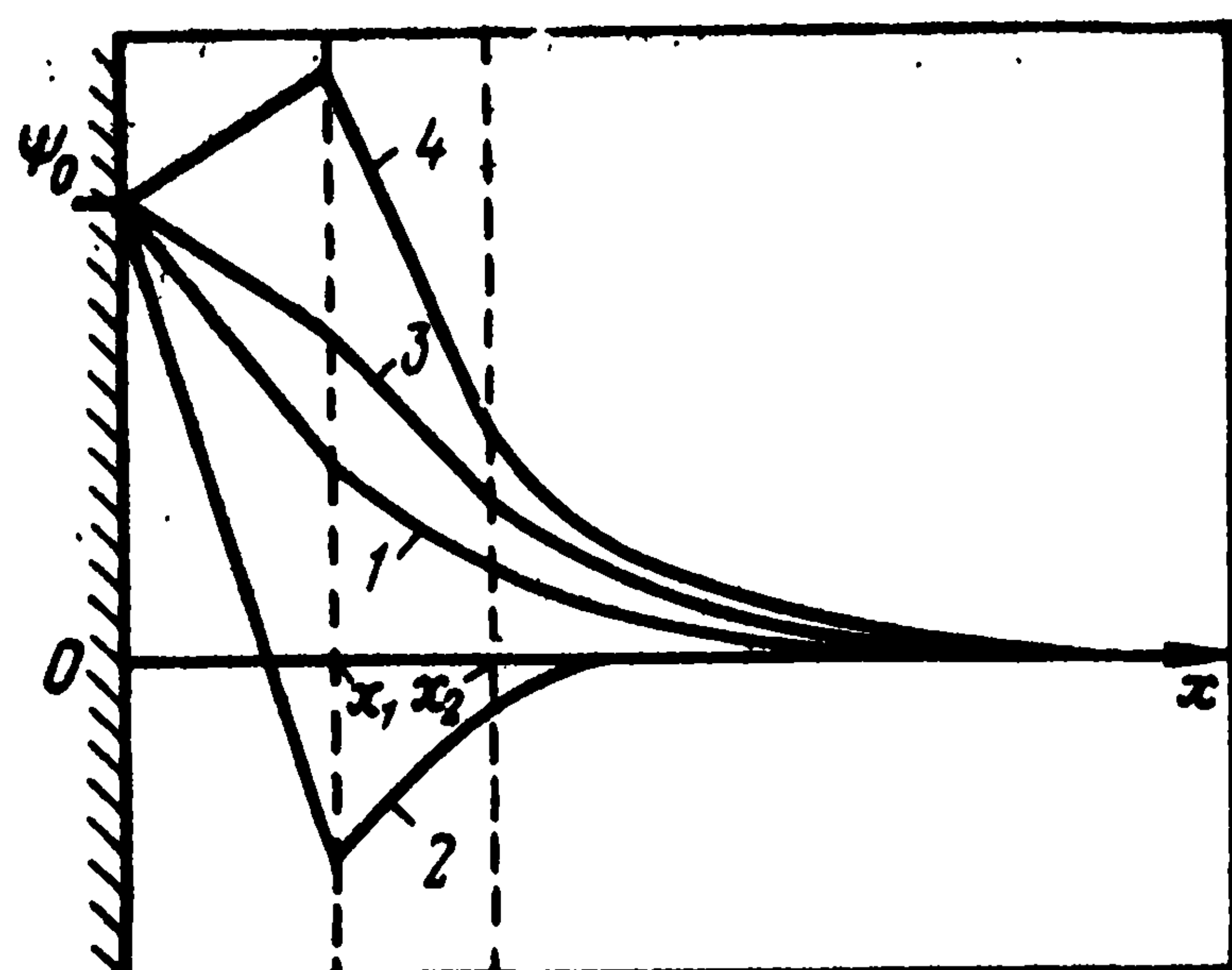


Рис. 12.11. Ход потенциала в д. э. с. при специфической адсорбции ионов

ным по знаку $Q_{s,m}$, градиент потенциала во внутреннем гельмгольцевом слое от $x=0$ до $x=x_1$ увеличивается по модулю (кривая 1). При значительной специфической адсорбции возможна даже перезарядка поверхности; она заключается в том, что плотность зарядов противоположного знака на внутренней плоскости Гельмгольца больше плотности зарядов на поверхности металла (кривая 2). В этом случае знак ψ_1 обратен знаку ψ_0 , и диффузная часть д. э. с. должна компенсировать эти избыточные заряды $[Q_{s,1} - Q_{s,m}]$. При специфической адсорбции ионов того же знака градиент потенциала в гельмгольцевом слое уменьшается (кривая 3) и иногда даже меняет свой знак (кривая 4).

Специфическая адсорбция ионов изменяет значение $E_{н.з.}$, поэтому различают понятия точки нулевого заряда в растворах поверхностно-неактивных ионов $E_{н.з.}$, зависящей от природы металлического электрода, и в растворах поверхностно-активных ионов $E_{н.з.,адс.}$, зависящей также от природы и концентрации этих ионов. Разность этих значений

$$E_{н.з.,адс.} - E_{н.з.} = -\chi_{адс}^{(p)} \quad (12.50)$$

представляет собой адсорбционный потенциал ионов на незаряженной поверхности (этот потенциал обратен по знаку сдвигу значения $E_{н.з.}$).

Уравнение (12.31) остается справедливым и при наличии специфической адсорбции ионов, если только в нем использовать значение $E_{н.з.}$, а не $E_{н.з.,адс.}$.

Поскольку ряд электрохимических явлений зависит от потенциала ионного д. э. с. ψ_0 , для сравнения свойств различных электродов Л. И. Антропов в 1946—1951 гг. предложил использовать так называемую приведенную шкалу электродных потенциалов $(E - E_{н.з.})$, отсчитываемую для каждого электрода от своего значения т. н. з.

При наличии специфической адсорбции справедливо уравнение (12.43), поэтому нельзя заменить $-Q_{s,2}$ на $Q_{s,m}$, т. е. уравнение (12.49) больше не соблюдается.

В случае специфической адсорбции количественные расчеты связаны с рядом трудностей. Так как ионы во внутренней плоскости Гельмгольца (в отличие от внешней) локализованы, а не «размазаны», то уже нельзя говорить о едином потенциале ψ_1 в любой точке на этой плоскости, а нужно учитывать дискретное распределение зарядов и потенциала вдоль поверхности. Как правило, микропотенциал $\psi_{1(0)}$ в незанятой точке внутреннего слоя Гельмгольца, на которую возможен переход иона из раствора, меньше (по модулю) того усредненного макропотенциала ψ_1 , который наблюдался бы в случае делокализованного заряда. Количественно эффект дискретности можно характеризовать коэффициентом $\lambda \equiv \psi_{1(0)}/\psi_1$, который равен единице для делокализованного заряда и уменьшается по мере роста эффекта дискретности.

Важным следствием эффекта дискретности является ослабление отталкивательного взаимодействия между адсорбированными ионами одного знака. Из-за этого увеличивается значение адсорбционных коэффициентов, и зависимость адсорбции от объемной концентрации становится более резкой.

Этим объясняется, в частности, эффект аномального сдвига значения т. н. з., экспериментально обнаруженный в 1939 г. О. А. Есиным и Б. Ф. Марковым. Согласно теории электрокапиллярных кривых, сдвиг т. н. з. $dE_{н.з.}/d \ln c_i$ при изменении концентрации специфически адсорбирующегося иона i равен $RT/z_i F$. В то же время в растворах галогенидных солей при десятикратном изменении концентрации наблюдается сдвиг в отрицательную сторону до 100 мВ вместо 59 мВ (эффект Есина — Маркова). Действительно, как показывает более подробный анализ, при дискретном характере распределения зарядов на внутренней плоскости Гельмгольца сдвиг значения т. н. з. увеличивается в $1/\lambda$ раз.

12.6. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Методы изучения поверхности в значительной степени зависят от природы изучаемого электрода.

Наиболее удобно исследовать идеально поляризуемые электроды: на них не протекают никакие стационарные электрохимические реакции; подводимые извне заряды накапливаются в д. э. с. и сдвигают потенциал. Это позволяет изучать зависимость от потенциала различных свойств поверхности: избыточной поверхностной энергии, емкости д. э. с., адсорбции компонентов и др. Если электрод не идеально поляризуем, то резко суживается область потенциалов, которая может быть реализована на нем (например, путем изменения плотности тока). Кроме того, протекание реакции часто искажает само изучаемое свойство электрода, например, из-за изменения поверхностных концентраций компонентов, поэтому исследование таких электродов затруднено.

Типичный пример электрода, идеально поляризуемого в широкой области потенциалов, — ртутный электрод в водном растворе электролита типа KCl , K_2SO_4 и т. п., компоненты которого в достаточно широкой области потенциалов не реагируют («инертный раствор»). Для измерения поверхностных свойств важно то обстоятельство, что во всей области идеальной поляризуемости ртуть практически не адсорбирует ни водород, ни кислород.

Другое преимущество ртутного электрода — жидкое состояние ($t_{пл} = -39^\circ C$). Поверхность ртути идеально гладка, фактор шероховатости равен единице. Ртуть можно легко обновить. На жидком металле с большой точностью можно измерить электрокапиллярную кривую. Кроме ртути, при комнатной температуре жидкими являются некоторые сплавы ртути (амальгамы), галлия и других металлов. Изучают также поверхность расплавленных металлов при высоких температурах.

Твердые электроды имеют шероховатую поверхность, что затрудняет отнесение измеряемых параметров к единице истинной поверхности. Фактор шероховатости внешне гладкой блестящей поверхности твердого металла может составлять 3—5. На твердой поверхности выступают грани кристаллитов металла, которые часто имеют отличающиеся свойства. Кроме того, на поверхности твердых веществ имеется определенная концен-

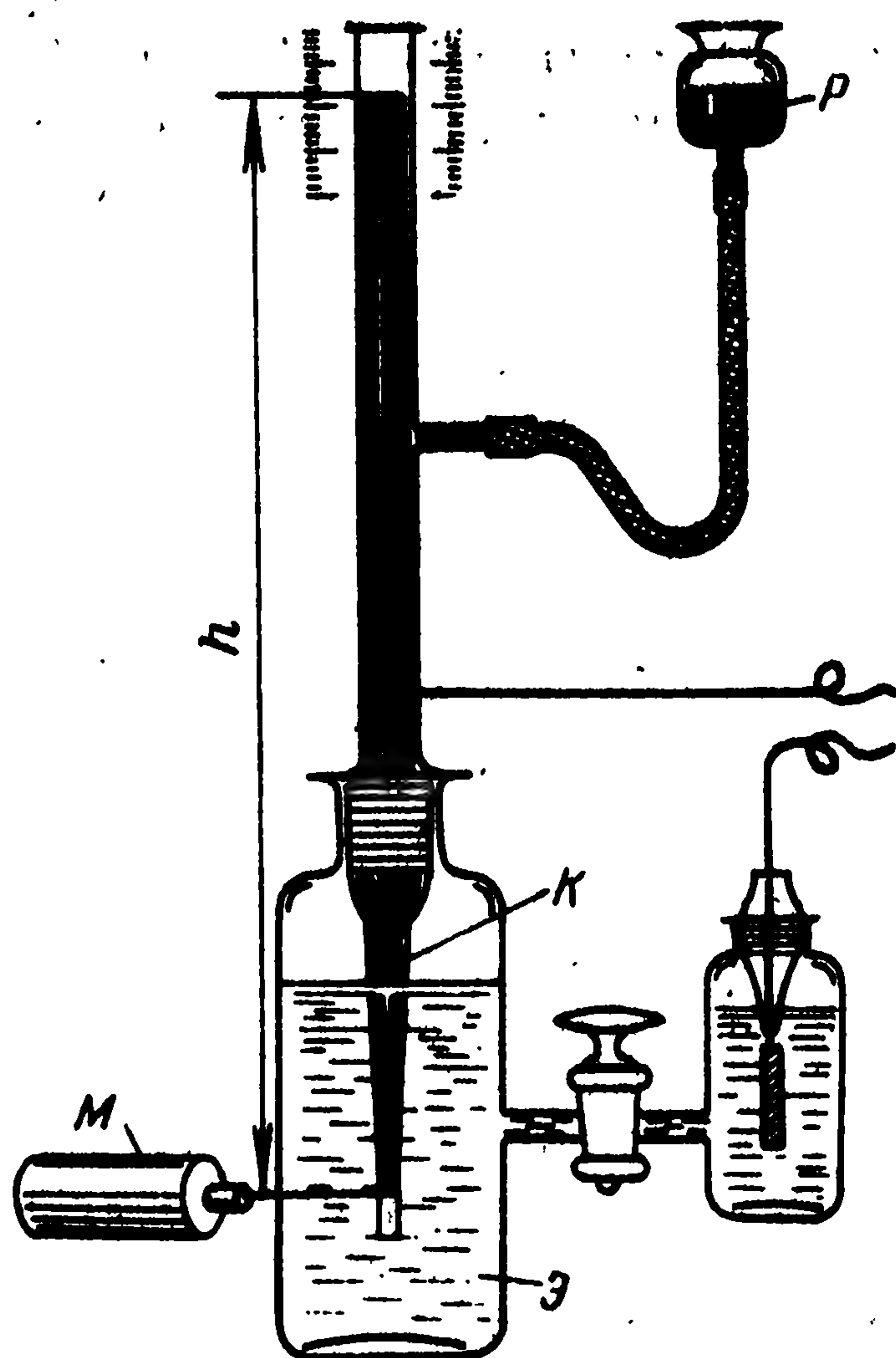


Рис. 12.12. Капиллярный электрометр Гуи

трация дефектов кристаллической структуры (дислокаций и др.). Оба эти фактора зависят от предыстории образца и заметно влияют на свойства поверхностного слоя.

Свойства поверхности ряда твердых *s*- и *p*-металлов (металлы с недостроенными *s*- или *p*-подуровнями), например, свинца, олова, кадмия, во многом аналогичны свойствам поверхности ртути. В то же время для *d*-металлов (в частности, для металлов VIII группы) характерна прочная хемосорбция кислорода и водорода, а также других веществ.

Типичным примером *d*-металла, поверхность которого подробно исследовалась в разных условиях, является платина. Используют как гладкие платиновые электроды, так и электроды с сильно развитой поверхностью, получаемые электрохимическим или химическим осаждением высокодисперсной платины на носителе из гладкой платины (платинированная платина) или другого металла. Фактор шероховатости таких электродов может достигать до 10^4 , истинная поверхность платинового осадка (черни) составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Для таких высокодисперсных электродов значения истинной поверхности могут быть измерены с достаточной точностью методом низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ — Брунауэра — Эммета — Теллера).

Измерение электрокапиллярных кривых на ртути. Простейшее устройство для измерения э. к. к. на ртути и других жидких металлах — капиллярный электрометр Гуи (рис. 12.12). Под влиянием столба ртути высотой h ртуть вдавливаясь в слегка конический капилляр K . В капилляре мениск ртути контактирует с раствором электролита \mathcal{E} . Радиус мениска ртути практически равен радиусу капилляра r_k в месте его расположения. Мениск оказывает направленное вверх капиллярное давление $p_k = 2\sigma^{(\text{Hg}, \mathcal{E})}/r_k$, которое уравновешивается давлением столба ртути $p_{\text{Hg}} = h\rho_{\text{Hg}}g$ (g — ускорение свободного падения); отсюда

$$\sigma^{(\text{Hg}, \mathcal{E})} = h\rho_{\text{Hg}}r_k g/2. \quad (12.51)$$

При наложении потенциала из-за изменения поверхностного натяжения мениск передвигается: при уменьшении значения $\sigma^{(\text{Hg}, \mathcal{E})}$ он опускается вниз в более узкую часть капилляра, а при увеличении этого значения — вверх в более широкую часть. Изменяя в ходе измерений высоту столба ртути (поднимая или опуская резервуар P), возвращают мениск в прежнее положение.

ние, что контролируется с помощью горизонтального микроскопа М. Таким образом, значение радиуса мениска остается постоянным и измеряемое значение $\sigma^{(\text{Hg}, \text{Э})}$ пропорционально высоте столба ртути. Для градуировки установки достаточно провести одно измерение в условиях, когда значение $\sigma^{(\text{Hg}, \text{Э})}$ известно (в растворе поверхностно-неактивного электролита в т. н. з. при 18 °С оно равно 426,7 мДж/м²).

Измерение электрокапиллярных кривых на твердых металлах. Существует несколько косвенных методов измерения зависимости избыточной поверхностной энергии твердого электрода от потенциала и других факторов, однако точность этих измерений меньше, чем на жидких электродах.

Ориентировочно можно оценить изменение значения $\sigma^{(\text{М}, \text{Э})}$ путем измерения краевого угла смачивания α и расчета с помощью уравнения (12.13). Другой способ основан на изменении твердости металлов при их поляризации. Твердость — сопротивление материала к разрушающему воздействию. Так как при разрушении (раздроблении) материала увеличивается его поверхность, работа разрушения связана с и. п. э. В методе, предложенном П. А. Ребиндером и Е. К. Венстром (1945 г.), определяют скорость затухания колебания маятника, упирающегося через призматическую или шаровидную опору из твердого материала в исследуемый образец. Чем больше твердость образца, тем меньше скорость затухания. Этим методом получены зависимости твердости ряда металлов от потенциала, однако он не дает возможность количественно оценить и. п. э.

В 1966 г. А. Я. Гохштейн предложил новый метод — метод эстанса. Горизонтальная часть L-образного электрода касается поверхности раствора, вертикальная часть связана с чувствительным пьезокристаллом. Через электрод пропускают переменный ток, вызывающий колебания потенциала и соответственно колебания и. п. э. При этом возникают очень незначительные периодические деформации (изгиб) электрода, которые можно измерить с помощью пьезокристалла. Для s- и p-металлов амплитуда механических колебаний в первом приближении пропорциональна производной $d\sigma^{(\text{М}, \text{Э})}/dE$, т. е. поверхностной плотности зарядов в д. э. с. Проводя измерения при различных потенциалах, можно найти потенциал т. н. з., а также изменение и. п. э. с изменением потенциала, но не абсолютное значение и. п. э. Для d-металлов получаются более сложные зависимости.

Измерение кривых заряжения. В разд. 9.4 описан принцип нестационарных поляризационных измерений при протекании электрохимических реакций. Если электрод идеально поляризуем, то весь проходящий через него ток имеет нефарадеевский характер (ток заряжения) и зависит от свойств поверхности электрода

$$i = i_{\text{зар}} \equiv dQ_{\text{С}, \text{М}}/dt = CdE/dt. \quad (12.52)$$

Метод получения гальваностатических кривых заряжения разработан А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным в 1935 г. для исследования электродов из платинированной платины. Через ячейку с изучаемым электродом и инертным раствором сначала продувают водород; при этом на поверхности образуется слой адсорбированных атомов водорода [реакция (12.5)] и устанавливается равновесный водородный потенциал. После этого ячейку продувают азотом или аргоном для удаления избытка молекулярного водорода; в результате потенциал электрода незначительно (на 20—30 мВ) смещается в положительную сто-

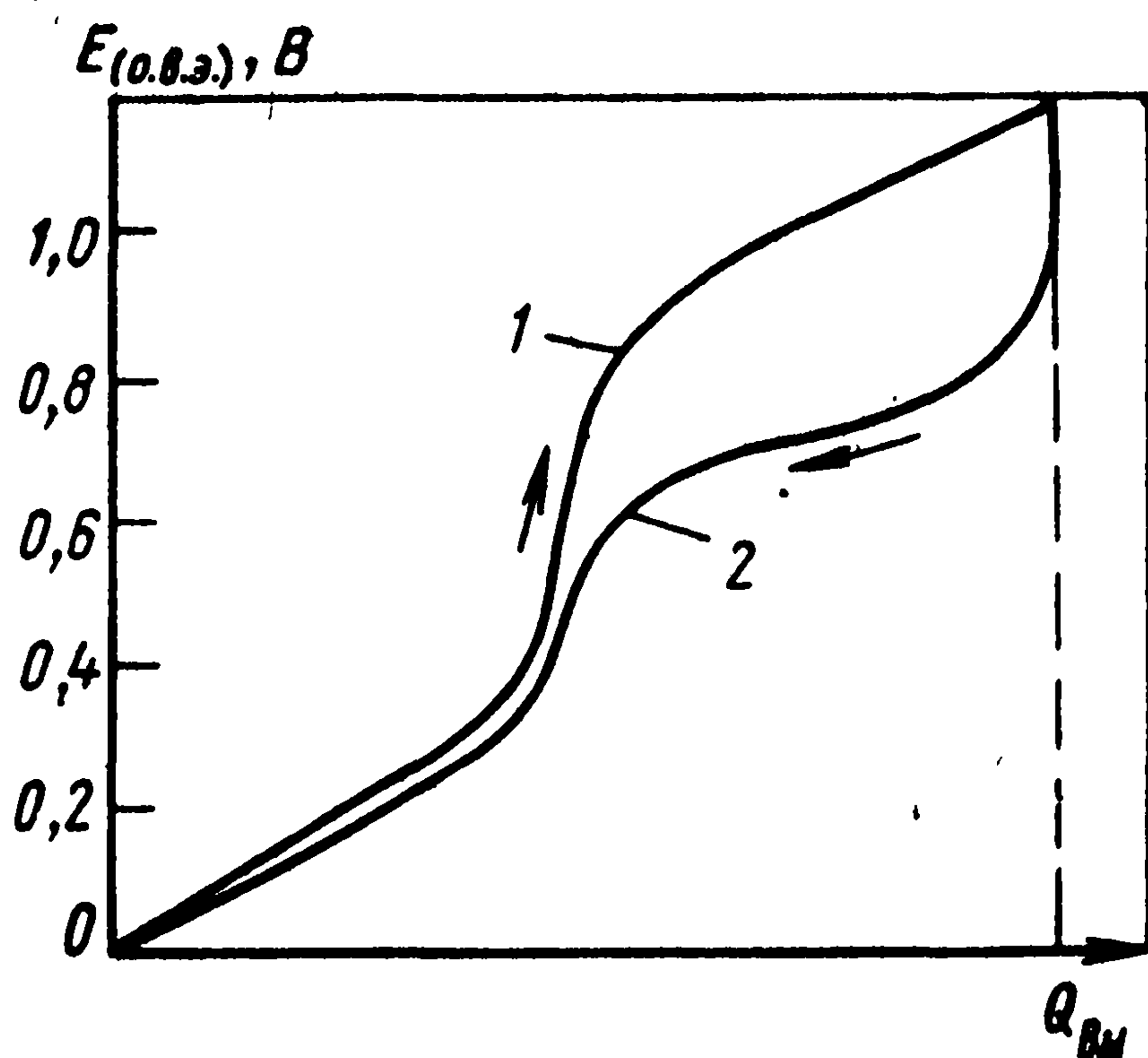


Рис. 12.13. Гальваностатическая кривая заряжения платинированного платинового электрода в растворе 0,1 М Н₂SO₄:

1 — анодный ход; 2 — катодный ход

рону, но основное количество адсорбированного атомного водорода остается на поверхности. Через электрод начинают пропускать анодный ток постоянной силы ($i_{зар} = \text{const}$). Зависимость потенциала от времени t или от прошедшего через внешнюю цепь количества

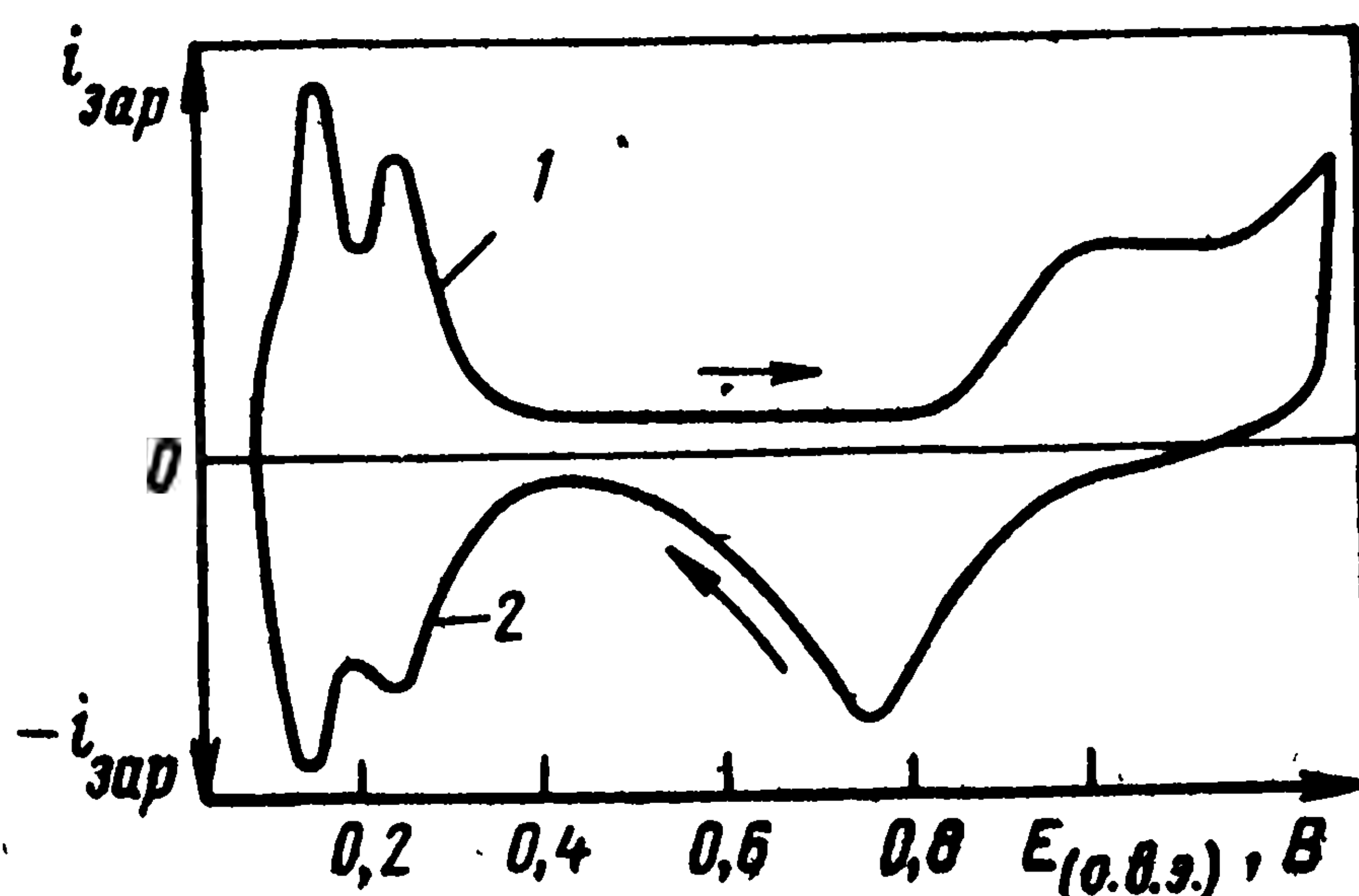
электричества $Q_{вн} = i_{зар}t$ ($Q_{вн}$ всегда относится к единице поверхности электрода) представлена на рис. 12.13. По наклону кривой определяют емкость электрода C . В этом методе не требуется сложной аппаратуры, он очень удобен для образцов с высокой истинной поверхностью (дисперсных осадков, порошков и т. д.).

В конце 50-х годов разными авторами были разработаны методы снятия потенциодинамических кривых заряжения, которые оказались удобными для электродов с гладкой поверхностью, но имеют сложную аппаратуру. На рис. 12.14 показана типичная вольтамперометрическая кривая, измеренная на гладком платиновом электроде. Такая $i_{зар}, E$ -кривая является дифференциальной кривой по отношению к гальваностатической $Q_{вн}, E$ -кривой. На ней видны некоторые детали, которые на интегральной кривой менее заметны.

Переменноточковые методы измерения широко используют для исследования емкости и других свойств поверхности электродов с небольшой истинной поверхностью. Основное их преимущество — применимость для электродов, через которые проходит небольшой фарадеевский ток. Как было показано в разд. 9.5, в этом случае емкость электрода можно определить путем экстраполяции результатов, полученных при различных частотах переменного тока, до области высоких частот. Такую экстраполяцию можно использовать для электродов со значением стандартной константы скорости электродной реакции k_0° примерно до 10^{-2} м/с.

Рис. 12.14. Потенциодинамическая кривая заряжения гладкого платинового электрода в растворе 0,1 М Н₂SO₄:

1 — анодный ход; 2 — катодный ход



Адсорбционные измерения. Существует метод непосредственного измерения адсорбции компонентов из раствора. При большом отношении площади поверхности электрода к объему раствора (например, электроды из платинированной платины в ячейках небольшого объема) и при малой концентрации раствора адсорбция отдельных компонентов заметно уменьшает их концентрацию в объеме раствора, что можно зафиксировать аналитическими методами.

Широкое распространение получили радиоизотопные измерения. Есть две разновидности этого метода: измерение убыли радиоактивности (концентрации) изучаемого вещества в растворе или измерение роста радиоактивности электрода в результате адсорбции. В последнем случае необходимо использовать особые приемы, чтобы исключить искажающее влияние фона — раствора, содержащего радиоактивное вещество (В. Е. Казаринов, 1966 г.).

Оптические методы изучения. В последние годы широкое развитие получили разнообразные оптические методы изучения поверхности электродов. Измерения проводят либо после извлечения электрода из раствора (измерения *ex situ*), либо прямо в растворе (измерения *in situ*). Оптические измерения в растворах связаны с трудностями, но их результаты не искажены вторичными процессами, протекающими после удаления электрода из раствора и прекращения его поляризации.

В результате оптических измерений можно получить разнообразную информацию о природе, толщине и свойствах адсорбционных слоев на поверхности электрода, а также об электронных свойствах поверхностного слоя металлического электрода.

12.7. ПОВЕРХНОСТЬ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

12.7.1. Основные свойства; адсорбция анионов

В инертных растворах поверхность ртути идеально поляризуема в области от равновесного потенциала 0,28 В в растворе 1 М КСl, 0,61 В в растворе 1 М K₂SO₄ и т. д. вплоть до потенциала начала заметного разряда катиона щелочного металла или катодного выделения водорода около —1,6 В при рН=7 (в этом разделе все потенциалы указаны относительно ст. в. э.). При графическом изображении результатов измерений, связанных с д. э. с. на поверхности ртути, по традиции откладывают отрицательный потенциал по оси абсцисс направо (см. рис. 12.5 и 12.6).

Важное значение имеет изучение влияния состава раствора электролита на э. к. к. и емкостную кривую. Для растворов фторидов, сульфатов и некоторых других солей щелочных металлов одинаковой концентрации форма кривых совпадает. Потенциал т. н. з. для таких растворов равен —0,193 В. При увеличении концентрации этих солей исчезает минимум емкости вбли-

зи т. н. з. (см. рис. 12.6); одновременно несколько сближаются восходящая и нисходящая ветви э. к. к.

Постоянство положения точки максимума э. к. к. при изменении концентрации означает, что в т. н. з. адсорбция ионов мала. На рис. 12.15 показана зависимость адсорбции катиона и аниона от потенциала для раствора 0,1 М NaF (значения адсорбции выражены в электрических единицах Кл/м², т. е. в виде $|z_j|F\Gamma_j$). При отрицательном заряде поверхности ртути наблюдается электростатическая адсорбция катионов (которые создают внешнюю обкладку д. э. с.), а при положительном заряде — такая же адсорбция анионов. В т. н. з., а также при одноименном заряде поверхности адсорбция ионов не наблюдается; из-за упомянутого в разд. 12.1 эффекта частичной дегидратации значения Γ_j даже несколько отрицательны. Таким образом, кроме электростатических других специфических сил взаимодействия между ионами и поверхностью ртути нет, т. е. эти ионы поверхностно неактивны. Опыт показывает, что поверхностная активность отсутствует (или по крайней мере очень мала) для ионов F⁻, OH⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, HPO₄⁻ и для большинства неорганических катионов. Галогенидные ионы Cl⁻, Br⁻ и I⁻ и ряд других анионов, а также катионы Tl⁺ и NR₄⁺ — поверхностно активны и химически взаимодействуют с поверхностью ртути.

Специфическая адсорбция ионов влияет на форму э. к. к. и емкостных кривых. На рис. 12.16 показаны э. к. к. для растворов галоидных солей. Из-за адсорбции анионов сдвигается вниз восходящий участок кривой, соответствующий положительному заряду поверхности. При отрицательных потенциалах (начиная, примерно с потенциала на 0,2 В отрицательнее т. н. з.) э. к. к. других галогенидов практически сливаются с кривой для фторидов; отсюда следует, что в этой области электростатические силы отталкивания преобладают над химическими силами притяжения, и анионы десорбируются с поверхности. Максимальное значение и. п. э. снижается, а положение т. н. з. сдви-

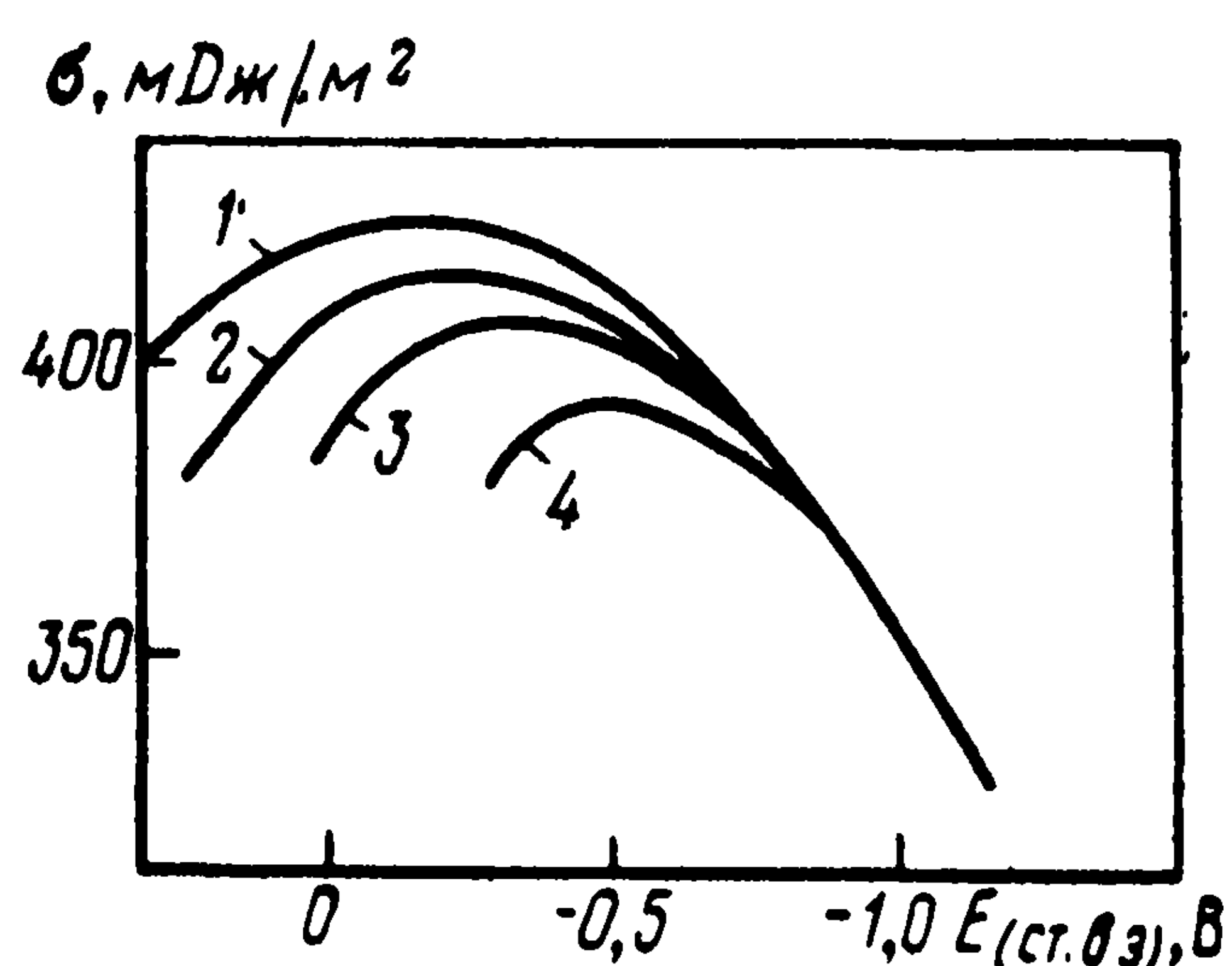
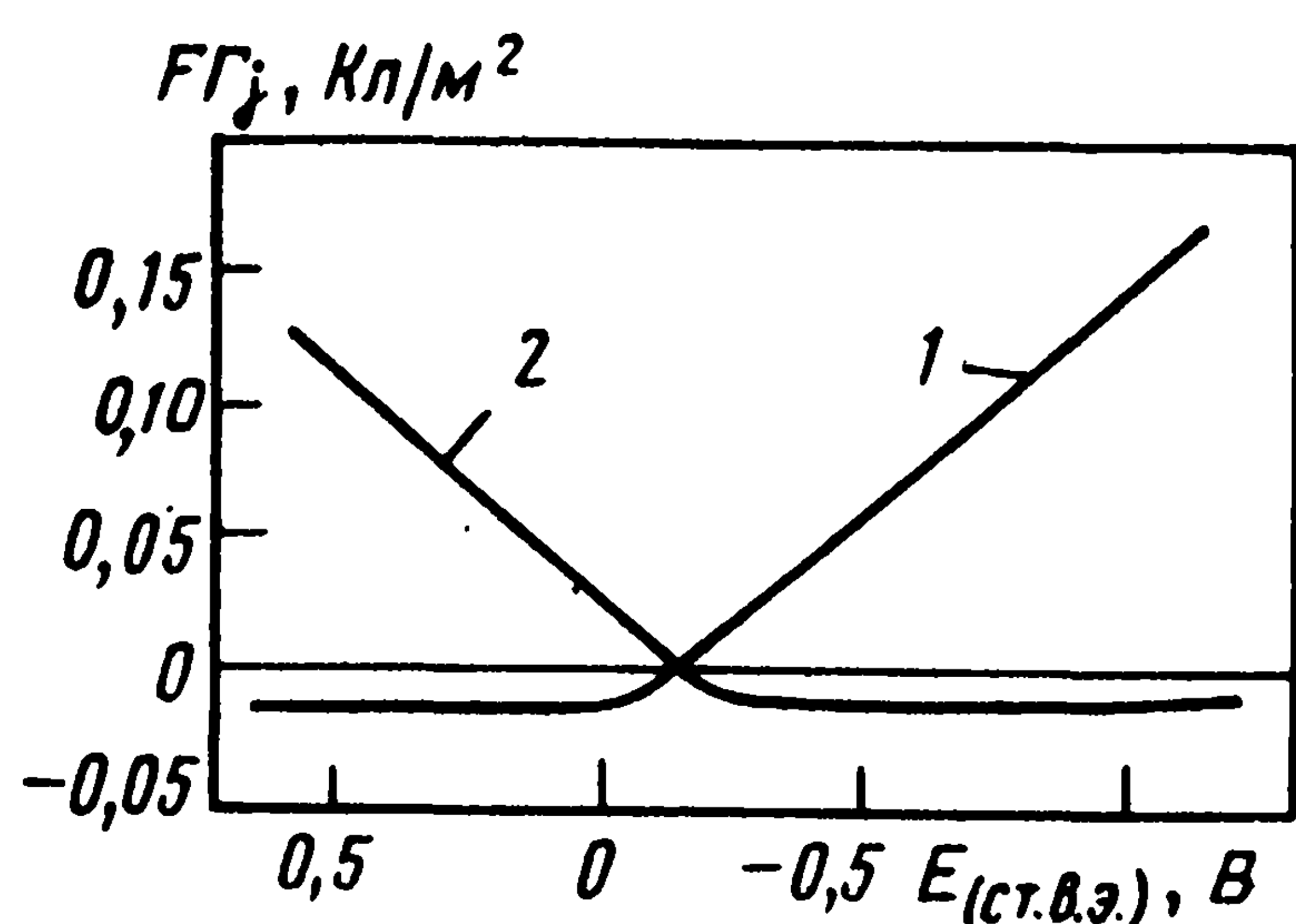


Рис. 12.15. Зависимость адсорбции катионов (1) и анионов (2) из раствора 0,1 М NaF на ртутном электроде от потенциала

Рис. 12.16. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах:

1 — NaF; 2 — NaCl; 3 — NaBr; 4 — NaI

гается в отрицательную сторону, по сравнению с т. н. з. раствора NaF. Для раствора 0,9 М NaI значение $E_{н.з., адс}$ составляет около $-0,6$ В, т. е. сдвинуто более чем на 0,4 В. Этот сдвиг вызван образованием дополнительного адсорбционного д. э. с., состоящего из специфически адсорбированных анионов на внутренней плоскости Гельмгольца и эквивалентного количества катионов, диффузно распределенных в растворе. Адсорбция ионов в т. н. з. равна $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что соответствует заряду $-0,14$ Кл/м². В результате возникает дополнительная составляющая поверхностного потенциала раствора — адсорбционный потенциал $\chi_{адс}$. Поверхность ртути в растворе NaI (в отличие от NaF) в области потенциалов от $-0,2$ до $-0,6$ В заряжена положительно.

Действие анионов, т. е. их специфическая адсорбируемость, усиливается в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Такой ход адсорбируемости связан с уменьшением энергии сольватации по мере роста кристаллографического радиуса при переходе от F^- к I^- ; соответственно облегчается переход иона на внутреннюю плоскость Гельмгольца.

В случае поверхностно-активных катионов, например катиона $[N(C_4H_9)_4]^+$, наблюдается обратная картина: снижается нисходящая ветвь э. к. к. и т. н. з. сдвигается в положительную сторону.

Адсорбция анионов влияет и на форму емкостных кривых. В области т. н. з. и положительных зарядов поверхности емкость увеличивается до $0,6-0,8$ Ф/м² из-за уменьшения толщины д. э. с. до значения χ_1 . Минимум емкости в разбавленных растворах искажается, и его положение уже больше не соответствует т. н. з.

12.7.2. Адсорбция органических веществ

Ряд нейтральных органических веществ, содержащих функциональные группы (например, спирты) тоже поверхностно активны и адсорбируются на поверхности ртутного электрода. На рис. 12.17, а, б показано изменение формы э. к. к. и емкостной кривой при добавлении в раствор *n*-бутилового спирта. Из этих кривых следует, что адсорбция молекул спирта (снижающая и. п. э.) наблюдается в зоне вокруг т. н. з. При сильном сдвиге потенциала в положительную или отрицательную сторону органические частицы десорбируются и кривые совпадают с кривыми для раствора фона. Потенциал т. н. з. сдвинут в положительную сторону. По-видимому, молекулы спирта, имеющие дипольный характер, ориентированы на поверхности металла отрицательными концами (группами —ОН) наружу. В других случаях, например, при адсорбции фенола, т. н. з. сдвигается в отрицательную сторону, что указывает на противоположную ориентацию адсорбирующихся молекул.

В области адсорбции органических веществ значение емкости д. э. с. резко уменьшается. Это означает, что органические

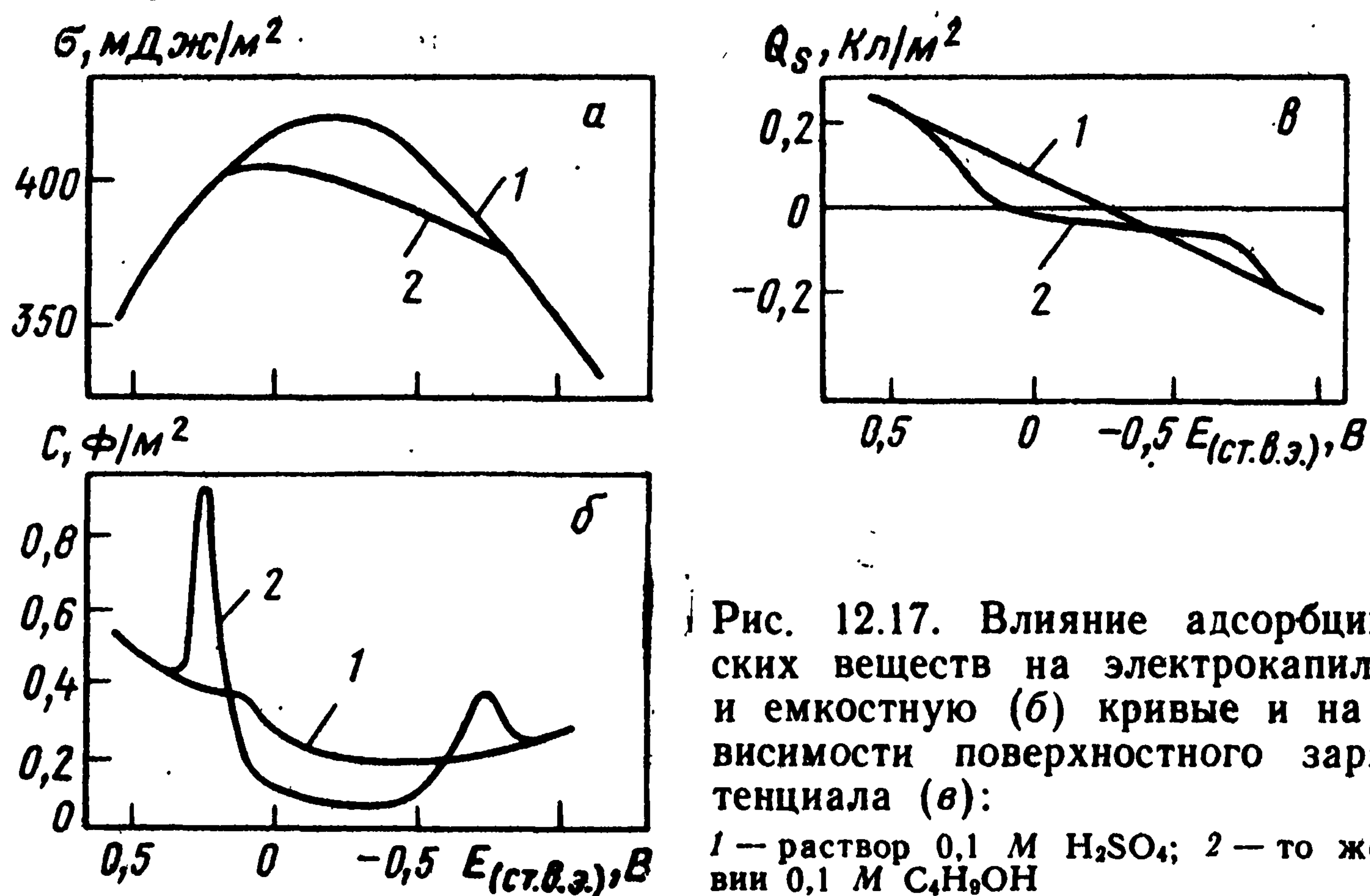


Рис. 12.17. Влияние адсорбции органических веществ на электрокапиллярную (а) и емкостную (б) кривые и на кривую зависимости поверхностного заряда от потенциала (в):

1 — раствор 0,1 М Н₂SO₄; 2 — то же в присутствии 0,1 М С₄Н₉ОН

молекулы вклиниваются между поверхностью металла и внешней обкладкой д. э. с. При этом, с одной стороны, увеличивается расстояние x_2 , с другой — уменьшается значение ϵ в плотной части д. э. с.

Характерно появление резких пиков емкости на границах области адсорбции органических молекул, так называемых пиков адсорбции или десорбции. Эти пики облегчают точное определение области адсорбции. Их появление вызвано резким изменением расстояния x_2 в очень узкой области потенциалов при адсорбции или десорбции органического вещества, т. е. при переходе от занятой к свободной поверхности металла, или наоборот, поэтому в этой узкой области потенциалов резко изменяется плотность зарядов д. э. с., что эквивалентно высокому значению емкости (рис. 12.17, в).

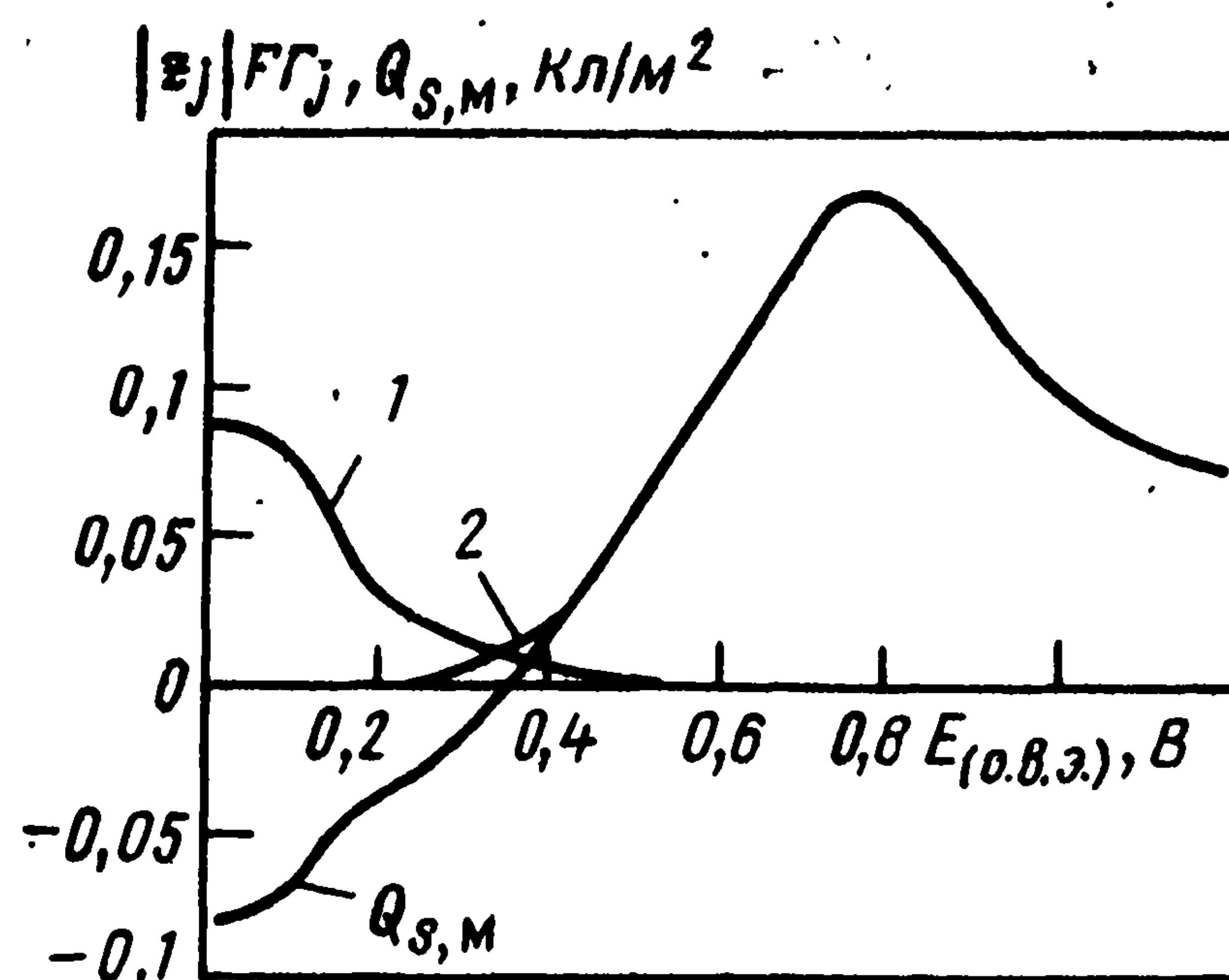
Десорбция органических молекул в областях потенциалов, где велико значение $|Q_s|$, вызвана известным из электростатики явлением: в заряженном электростатическом конденсаторе действуют силы, стремящиеся (при возможности) заменить среду с меньшим значением ϵ средой с большим значением этого параметра. Поэтому несмотря на химическое взаимодействие органических молекул с поверхностью, начиная с некоторого значения $|Q_s|$ они электростатически выталкиваются из д. э. с. и заменяются там молекулами воды.

12.8. ПОВЕРХНОСТЬ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

12.8.1. Заряд поверхности

Поверхность платинового электрода удобно изучать в инертных растворах в интервале потенциалов от 0 до 1,7 В (о. в. э.). При более отрицательных потенциалах наступает катодное выделе-

Рис. 12.18. Зависимость адсорбции катионов (1) и анионов (2) и общего заряда поверхности на платинированном платиновом электроде из раствора $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ от потенциала



ние водорода, при более положительных — анодное выделение кислорода.

Как будет показано ниже, значения $Q_{s,m}$ платинового электрода не могут быть найдены с помощью электрических измерений, поскольку даже в указанной области потенциалов подводимый извне ток тратится не только на зарядку д.э.с., но и на другие процессы. Наиболее однозначный способ определения $Q_{s,m}$ — измерение адсорбции ионов во внешней обкладке д.э.с., например, методом радиоактивных индикаторов.

На рис. 12.18 приведена зависимость адсорбции катионов и анионов от потенциала на платинированном платиновом электроде в подкисленном растворе Na_2SO_4 ($\text{pH} \approx 3$), а также вычисленные отсюда значения $Q_{s,m}$. Из рисунка видно, что в данном растворе т.н.з. платины равна $+0,34 \text{ В}$ по о.в.э., что соответствует $+0,16 \text{ В}$ по ст.в.э. Емкость д.э.с. платины в области потенциалов от $0,1$ до $0,7 \text{ В}$ равна $0,4\text{—}0,7 \text{ Ф/м}^2$. В области более положительных потенциалов наклон $Q_{s,m}, E$ -кривой уменьшается и даже принимает отрицательные значения. Причины аномального вида кривой в этой области будут рассмотрены ниже.

12.8.2. Кривая заряжения; адсорбция водорода

Гальваностатические и потенциостатические кривые заряжения платинового электрода (см. рис. 12.13 и 12.14) в первом приближении сдвигаются на 60 мВ в отрицательную сторону при увеличении pH раствора на единицу. Это означает, что если использовать потенциалы E_r , отнесенные к равновесному потенциалу водородного электрода в том же растворе (о.в.э.), то эти кривые в широкой области pH раствора практически не изменяются. Поэтому при анализе этих кривых будем пользоваться данной шкалой.

На гальваностатической кривой заряжения четко видны три линейных участка с разным наклоном: для первого и третьего участков наклон соответствует емкости $4\text{—}7 \text{ Ф/м}^2$, для второго участка — емкости $0,4\text{—}0,7 \text{ Ф/м}^2$. Емкость второго участка близка к емкости д.э.с., определенной по наклону $Q_{s,m}, E$ -кривой, поэтому его называют двойнослойным участком. Анодный ток, подводимый к электроду на остальных участках, тратится не только на зарядку д.э.с., но и на электрохимическое окисле-

ние и десорбцию адсорбированного атомного водорода [на первом участке, реакция (12.10)] или на электрохимическую адсорбцию кислорода [на третьем участке, реакция (12.11)]. В случае катодного тока эти же процессы протекают в обратном направлении. Из-за этих процессов общая емкость электрода (так называемая псевдоемкость) значительно выше емкости д.э.с. На потенциодинамической кривой заряжения участкам с повышенной емкостью отвечают повышенные значения тока.

Область адсорбции атомного водорода простирается от 0 до 0,3—0,35 В. Адсорбция водорода на платине носит обратимый, равновесный характер. В области адсорбции водорода кривые заряжения, измеренные при малой плотности тока в катодную (посадка водорода) или анодную стороны (снятие водорода), практически совпадают. Равновесный характер адсорбции водорода позволяет трактовать ее термодинамически.

Уточним понятие гиббсовой адсорбции водорода Γ , для электрода, на котором возможна электрохимическая реакция (12.10). Рассмотрим изолированный (разомкнутый) платиновый электрод, погруженный в подкисленный раствор Na_2SO_4 ; через раствор предварительно пропускают водород, а затем аргон. При увеличении площади поверхности электрода на единицу для сохранения прежнего состояния необходимо подвести к поверхности A_H атомов водорода. Кроме того, требуется определенное количество атомов или ионов водорода, чтобы по реакции (12.10) создать заряд поверхности $Q_{s,m}$. Если $Q_{s,m} < 0$, необходимо подвести $-Q_{s,m}/F$ атомов H , которые при ионизации образуют требуемое количество электронов в металле; если $Q_{s,m} > 0$, то необходимо подвести $Q_{s,m}/F$ ионов H^+ , которые, присоединяя электроны (т. е. отдавая свой заряд поверхности), превращаются в атомы H и соответственно снижают требуемое количество подводимых атомов. Это количество, равное по определению гиббсовой адсорбции атомов водорода, выражается уравнением

$$\Gamma_H = A_H - (Q_{s,m}/F). \quad (12.53)$$

Для отрицательно заряженной поверхности $\Gamma_H > A_H$, для положительно заряженной — наоборот.

Рассмотрим теперь такой же электрод, включенный в электрическую цепь. Начальное состояние характеризуется значениями параметров A_H и $Q_{s,m}$. Если подвести к электроду через цепь внешний заряд $Q_{вн}$, то он потребляется как на изменение поверхностного заряда $\Delta Q_{s,m}$, так и на изменение количества адсорбированных атомов $-\Delta A_H/F$ в результате их ионизации (при положительном заряде $Q_{вн}$ значение A_H уменьшается):

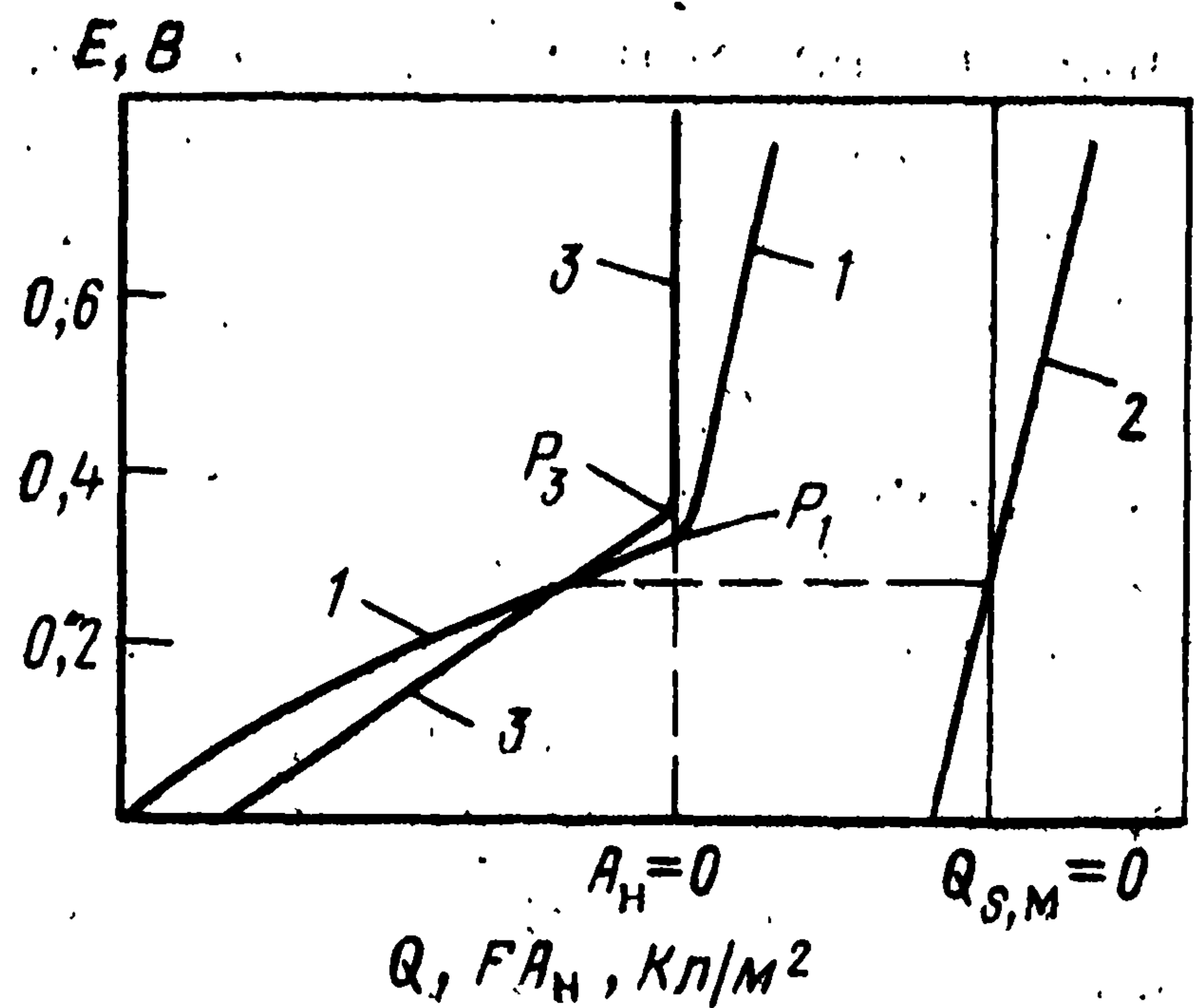
$$Q_{вн} = \Delta Q_{s,m} - F \Delta A_H = -F \Delta \Gamma_H. \quad (12.54)$$

Отсюда видно, что внешний заряд эквивалентен изменению гиббсовой адсорбции водорода.

При получении кривой заряжения определяют внешний заряд $Q_{вн}$. Для расчета реального количества адсорбированного водорода A_H необходимо учитывать заряд $Q_{s,m}$, определенный, например, с помощью адсорбционных измерений. На рис. 12.19 представлены опытные зависимости $Q_{вн}, E$ (кривая 1) и $Q_{s,m}, E$ (кривая 2). Кривая 3 представляет собой зависимость A_H от потенциала. Так как по уравнению (12.54) определяется только ΔA_H , а не абсолютное значение A_H , то при построении этой кривой сделано предположение, что в конце водородного участка кривой заряжения (точки P_1 на кривой 1 или P_3 на кривой 3) адсорбция водорода A_H равна нулю. Кривая 3 пересекается с кривой 1 в т. н. з.

Значения $Q_{вн}$, $Q_{s,m}$ и A_H относятся к единице площади истинной поверхности платины. Для абсолютных расчетов необходимо предварительно

Рис. 12.19. Зависимость значений $Q_{\text{вн}}$ (1), $Q_{\text{с,м}}$ (2) и $A_{\text{Н}}$ (3) для платинированной платины от потенциала



определить эту площадь, например, методом низкотемпературной адсорбции аргона или криптона. Опыт показывает, что для сдвига потенциала от 0 до 0,35 В в расчете на истинную поверхность требуется $Q_{\text{вн}} \approx 2,2$ Кл/м². При этом значение $Q_{\text{с,м}}$ меняется от $-0,1$ до 0 Кл/м², т. е. на 0,10 Кл/м². Отсюда вытекает, что значение $A_{\text{Н}}F$ при потенциале 0 В равно около 2,1 Кл/м², а значение $A_{\text{Н}} = 1,3 \cdot 10^{19}$ м⁻². Это число как раз соответствует среднему числу атомов платины, находящихся на грани кристаллической решетки платины (это число колеблется в зависимости от индекса грани). Таким образом, при $E_r = 0$ практически каждый поверхностный атом платины связан с адсорбированным атомом водорода, т. е. достигается предельное заполнение поверхности $\theta_{\text{Н}} = 1$. По мере сдвига потенциала в положительную сторону значение $\theta_{\text{Н}}$ уменьшается до нуля при потенциале 0,35 В. В первом приближении это значение изменяется линейно с потенциалом

$$\theta_{\text{Н}} = 1 - (1/0,35) E_r. \quad (12.55)$$

(значение E_r выражено в вольтах).

Используя полученное значение $Q_{\text{вн}} = 2,2$ Кл/м², можно легко определить площадь истинной поверхности любого образца компактной или дисперсной платины, не прибегая к другим методам, а просто измеряя общее количество электричества, необходимое для указанного сдвига потенциала.

12.8.3. Изотерма адсорбции водорода; неоднородность поверхности

Практически линейный характер $\theta_{\text{Н}}$, E -кривой нетривиален. В обратимой системе потенциал электрода можно связать с активностями (концентрациями) потенциалопределяющих веществ. В рассматриваемой системе роль такого вещества играет атомный водород. По уравнению Нернста $E_r = \text{const} - (RT/F) \ln c_{\text{Н}}$. Следовательно, степень заполнения $\theta_{\text{Н}}$ связана линейной зависимостью с логарифмом концентрации $c_{\text{Н}}$ в растворе:

$$\theta_{\text{Н}} = g + (1/f) \ln c_{\text{Н}}, \quad (12.56)$$

т. е. уравнением логарифмической изотермы адсорбции. Это уравнение было выведено в 1939 г. М. И. Темкиным как раз для интерпретации результатов измерений кривых заряжения платинового электрода. Из сопоставления уравнений (12.55) и (12.56) находим, что коэффициент неоднородности f равен $0,35(F/RT) \approx 14$.

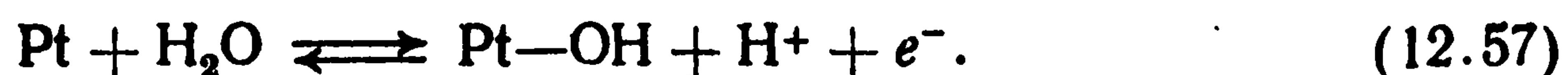
Вид изотермы обусловлен уменьшением теплоты адсорбции \bar{q}_0 по мере роста степени покрытия электрода. Разряд ионов водорода с образованием молекулярного (газообразного) водорода по термодинамическим причинам возможен только при потенциалах, отрицательнее 0 В. Но так как промежуточные продукты (атомы водорода) адсорбируются, то за счет энергии

адсорбции разряд ионов водорода с образованием этих атомов возможен и при более положительных потенциалах. Если сдвигать потенциал электрода от значения $+0,4$ В (когда на поверхности заведомо нет адсорбированного водорода) в отрицательную сторону, то при $0,35$ В начинается адсорбция первых порций атомов водорода на местах с наибольшей теплотой адсорбции \bar{q}_0 (прочно связанный водород). По мере сдвига потенциала и роста значения θ_n теплота адсорбции постепенно снижается, и минимальное ее значение \bar{q}_1 достигается вблизи потенциала 0 В, при $\theta_n \approx 1$. Таким образом, общее изменение теплоты адсорбции составляет около $0,35$ эВ или ~ 34 кДж/моль.

Причины изменения энергии адсорбции водорода на платине — неоднородности поверхности платины — однозначно еще не установлены. Неоднородность может вызываться разной геометрической природой адсорбционных мест (например, выступающая грань кристаллита металла) или влиянием ранее адсорбированных атомов водорода. Соответственно говорят о «географической» («биографической») и об «индуцированной» неоднородности поверхности металла.

12.8.4. Адсорбция других веществ

При измерении кривой заряжения при изменении потенциала в анодную сторону адсорбция кислорода начинается при потенциале около $0,75$ В, т. е. задолго до достижения термодинамического потенциала выделения свободного кислорода ($1,23$ В), что указывает на большую энергию связи между платиной и адсорбированным кислородом. Первые порции кислорода адсорбируются, по-видимому, в виде гидроксильных групп

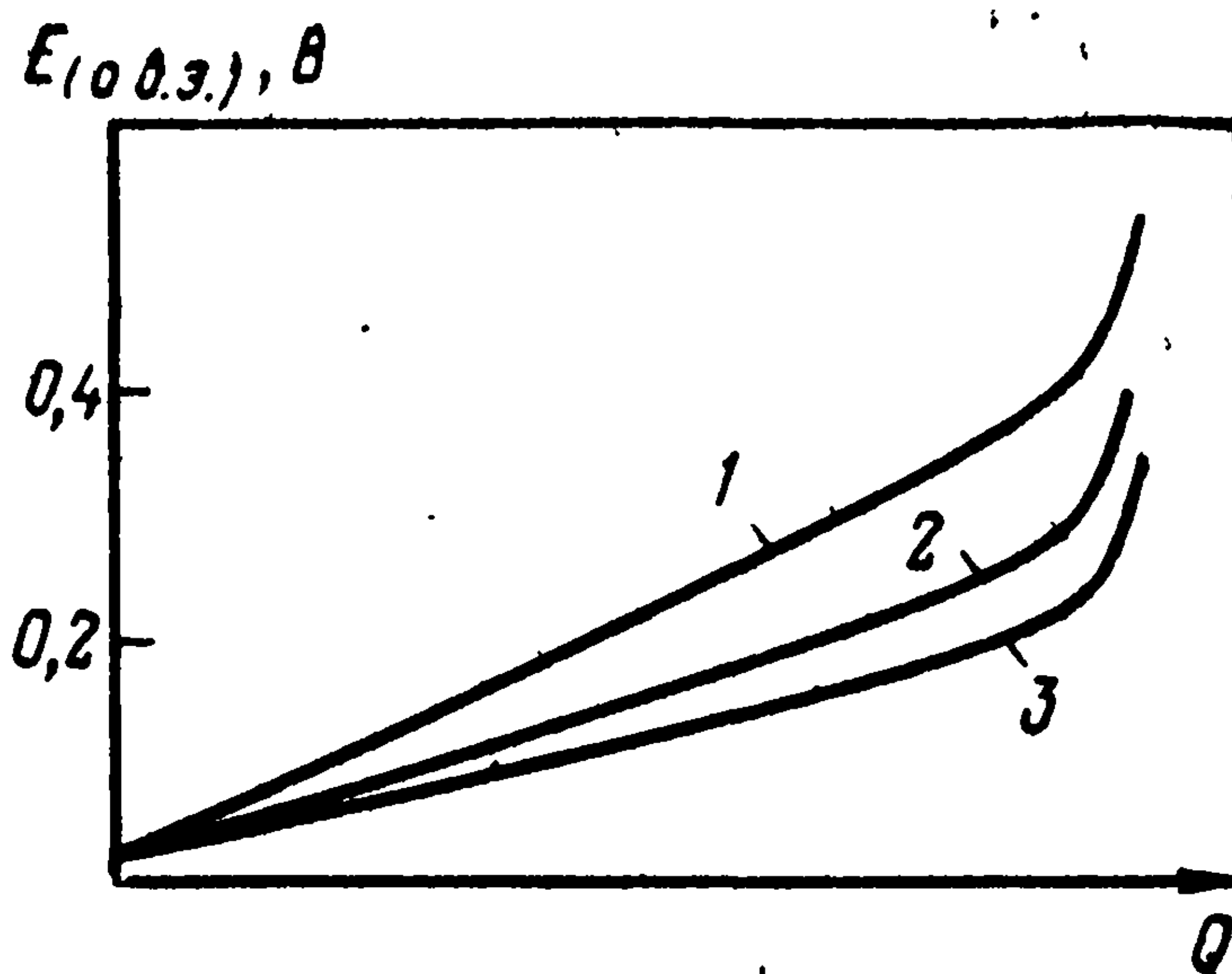


При более положительных потенциалах возможно образование связей типа $\text{Pt}=\text{O}$ или более сложного вида. Из кривой заряжения по количеству пропущенных зарядов вытекает, что при потенциале около $1,15$ В заканчивается образование монослоя в расчете на $\text{OH}_{\text{адс}}$, а при потенциале около $1,5$ В — в расчете на частицу $\text{O}_{\text{адс}}$. При более положительных потенциалах адсорбция кислорода продолжается, и при потенциале около $2,2$ В достигается предельное значение, формально соответствующее значению степени покрытия $2-2,2$ (так называемая область высоких анодных потенциалов для платины).

В отличие от водорода, адсорбция кислорода на платине при потенциалах положительнее $0,9-1,0$ В необратима. При катодном токе кислород удаляется с поверхности, но кривые, полученные при анодном и при катодном ходе не совпадают: катодная десорбция кислорода происходит в более узкой области потенциала, отрицательнее области адсорбции основного количества кислорода (см. рис. 12.13 и 12.14). Таким образом, сразу после адсорбции энергия связи кислорода с поверхностью резко увеличивается. После первоначального быстрого изменения продолжается медленный дальнейший рост энергии связи — «старение» адсорбированного кислорода.

Адсорбция органических веществ из раствора на поверхности платины может быть измерена различными способами. Поверхностный атом платины, связанный с органической частицей, теряет способность адсорбировать водород, поэтому по снижению адсорбции водорода в ходе получения катодной кривой заряжения можно судить о доле поверхности, занятой органическими частицами. На анодной кривой заряжения при потенциалах $0,6-0,8$ В иногда появляется горизонтальный участок постоянного потенциала, связан-

Рис. 12.20. Гальваностатические кривые заряжения платинированного платинового электрода в 1 М растворах KF (1), KCl (2) и KBr (3)



ный с анодным окислением адсорбированных органических частиц. По длине этого участка можно судить о количестве адсорбированных частиц.

Многие органические частицы адсорбируются на поверхности платины в зоне потенциалов примерно от 0,1 до 0,7 В (о. в. э.). В более положительной области они десорбируются из-за окисления или вытеснения с поверхности адсорбирующимся кислородом. Адсорбция органических веществ может быть значительной — занимает до 70% поверхностных мест. Зависимость значения θ_i от объемной концентрации в растворе часто подчиняется логарифмической изотерме Темкина со значением коэффициента $f=10\div14$, т. е. практически таким же, как и при адсорбции водорода. Адсорбция органических веществ из раствора, как правило, необратима: при снижении концентрации в растворе (даже до нуля) ранее адсорбированные вещества не десорбируются. Часто адсорбция сопровождается деструкцией органической молекулы. Например, при адсорбции метанола на платиновом электроде от молекулы CH_3OH отщепляются три атома водорода, адсорбирующиеся на поверхности, и образуются адсорбированные частицы типа $\equiv\text{COH}$, связанные с тремя поверхностными атомами платины.

Адсорбируемость различных анионов на платине растет примерно в такой же последовательности, как и на ртути. При адсорбции ионов Cl^- и Br^- адсорбция водорода не уменьшается, но форма кривых заряжения несколько изменяется: адсорбция и десорбция водорода происходят в более узкой области потенциалов: от 0 В примерно до 0,25 В для Cl^- и 0,2 В для Br^- (рис. 12.20). Таким образом, под влиянием этих анионов максимальная энергия связи водорода снижается. Точно так же галогенид-ионы снижают энергию связи кислорода с поверхностью. Однако по мере роста адсорбции кислорода, анионы, как правило, десорбируются.

Отмеченная особенность адсорбированного кислорода вытеснять с поверхности другие адсорбированные вещества имеет большое значение для экспериментальной техники. Для того чтобы очистить поверхность платинового электрода от посторонних примесей, ее выдерживают несколько секунд или минут при потенциалах 1,1—1,4 В (о. в. э.). Если затем сдвинуть потенциал до 0,4 В, то кислород десорбируется и получается чистая поверхность. Очень чувствительным индикатором степени чистоты поверхности является форма потенциодинамической кривой заряжения (см. рис. 12.13), которая искажается при наличии даже незначительного количества примесей.

12.8.5. Составляющие гальвани-потенциала

Аномальный ход $Q_{s,m}$, E -кривой в области положительных потенциалов (см. рис. 12.18) показывает, что при изменении потенциала изменяется не только пограничный потенциал Φ ионного д. э. с., но и другие составляющие.

Основная причина — появление при потенциалах положительнее 0,8 В адсорбированного кислорода. Связь $\text{Pt}-\text{O}$ полярна, причем центр отрицательных зарядов расположен ближе к кислороду. Поэтому на платине возникает дополнительный положительный поверхностный потенциал, достигающий 1 В

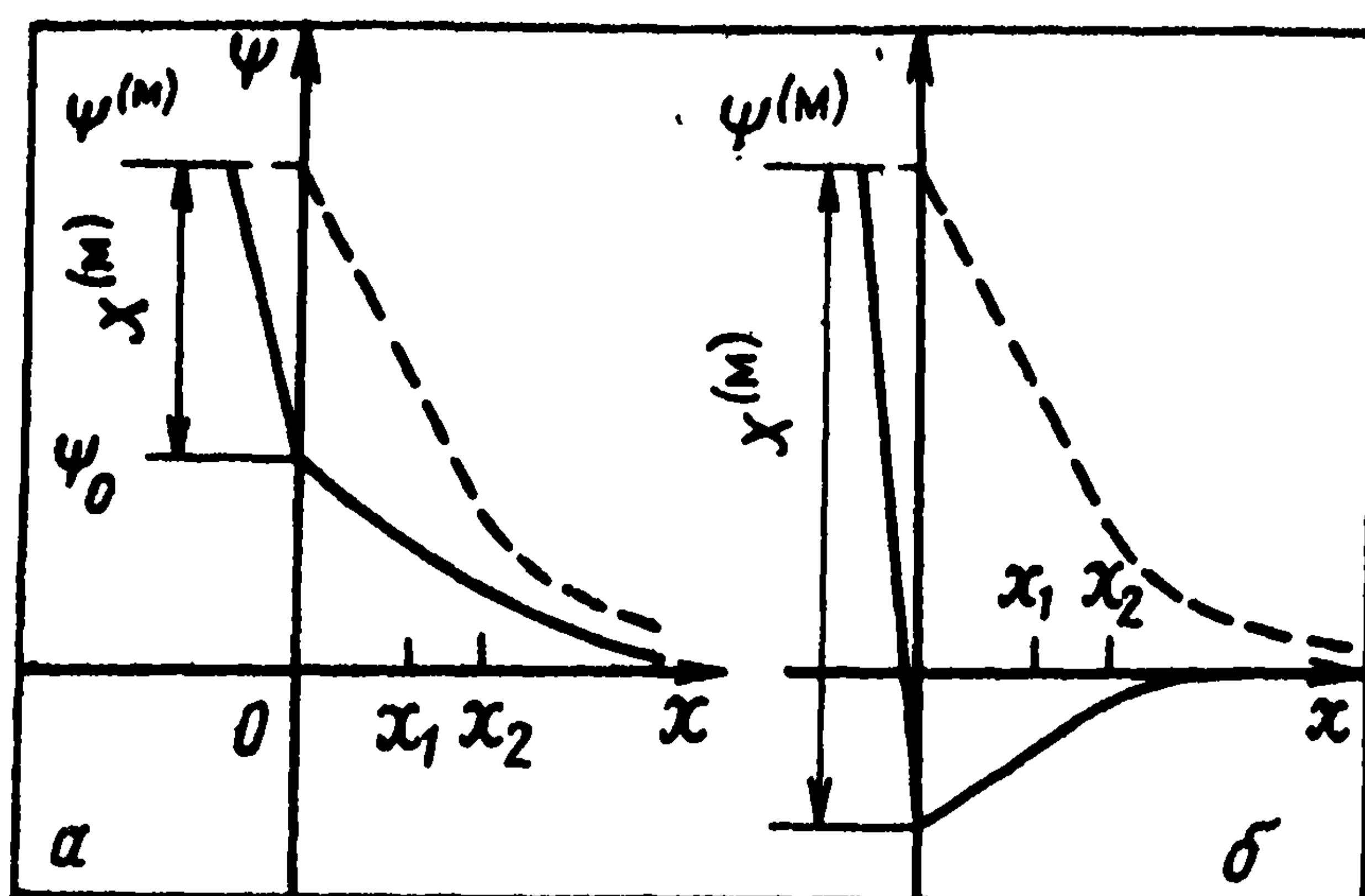


Рис. 12.21. Строение д.э.с. платинового электрода в присутствии адсорбированного кислорода без перезарядки (а) и с перезарядкой (б) поверхности

и больше. Появление этого потенциала компенсируется за счет уменьшения пограничного потенциала, т. е. плотности зарядов в ионном д.э.с. (рис. 12.21, а). Возможна даже перезарядка поверхности, когда в области положительных потенциалов на ней появляются отрицательные заряды (рис. 12.21, б). В этом случае при определенном потенциале достигается новая т. н. з., которая уже относится к окисленной поверхности платины.

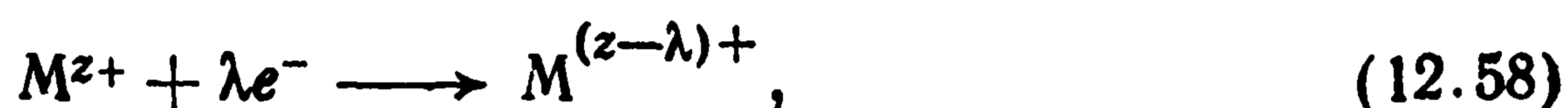
12.8.6. Свободный и полный заряд поверхности; частичный перенос зарядов

Как видно, свойства поверхности платинового и ртутного электродов существенно различаются. Ртутный электрод идеально поляризуем: все подводимые извне заряды накапливаются в д.э.с., что приводит только к изменению поверхностного заряда $Q_{s,m}$, который характеризует состояние системы. Платиновый электрод (за исключением двойнослойной области потенциалов) не идеально поляризуем, на его поверхности протекают электрохимические реакции (12.10) или (12.11). Правда, эти реакции нестационарны и прекращаются после достижения определенного значения адсорбции атомов водорода или кислорода. Таким образом, и здесь подводимые извне заряды вызывают только изменение состояния поверхности [согласно уравнению (12.54), наряду с изменением заряда $Q_{s,m}$ происходит также изменение значений A_n и A_o] и не затрачиваются на образование продуктов реакции, покидающих поверхность электрода. Условно и в этом случае проходящий через электрод ток считают нефарадеевским, хотя он частично связан с электрохимической реакцией.

Понятие идеальной поляризуемости, означающее полное отсутствие переноса зарядов между обкладками д.э.с., было сформулировано в 1934 г. Ф. Кенигом. Но еще в 1891 г. М. Планк предложил назвать электрод, состояние поверхности которого однозначно определяется количеством пропущенного электричества, «совершенно поляризуемым электродом». Это понятие шире понятия идеальной поляризуемости. Оно охватывает не только идеально поляризуемые электроды типа ртутного, но и электроды типа платинового в области адсорбции во-

дорода. Платиновый электрод в области адсорбции кислорода уже не подпадает под это определение, так как здесь электрохимическая реакция необратима и из-за старения адсорбированного кислорода состояние поверхности не связано однозначно с количеством пропущенного электричества. Точно так же это понятие не относится к электродам, на поверхности которых в результате реакции образуются фазовые слои продуктов реакции.

Возможны другие виды адсорбционных процессов, в ходе которых электрод совершенно поляризуем. При специфической адсорбции ионов часто наблюдается частичный перенос их заряда на поверхность металла; например, при специфической адсорбции катионов



где λ — степень переноса заряда.

Полный перенос заряда ($\lambda=z$) соответствует полному разряду иона с образованием адсорбированного на поверхности атома M — адатома. Частичный перенос заряда может иметь место и при адсорбции незаряженной частицы, когда образуется (частично заряженный) адсорбированный ион — адион. Реакцию образования адсорбированных на платине атомов водорода в результате разряда ионов водорода можно рассматривать как пример почти полного переноса заряда. Однако образующаяся связь $Pt-H$ слегка полярна, поэтому степень переноса все же несколько отличается от единицы.

Степень переноса заряда λ не может быть непосредственно вычислена термодинамическим путем из опытных данных, и определение понятия поверхностного заряда $Q_{s,m}$ вызывает затруднения. Определение этого параметра через гиббсовую адсорбцию ионов [уравнение (12.23)] применимо только в случае идеально поляризуемого электрода, т. е. если предположить, что у ионов отсутствует даже частичный перенос зарядов. Термодинамическое уравнение (12.29) также применимо только при этом предположении.

В 1970 г. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и О. А. Петрий для совершенно поляризуемого электрода ввели понятие полного заряда поверхности $Q^{\circ}_{s,m}$, который в отличие от «свободного» заряда $Q_{s,m}$ является термодинамическим параметром и может быть измерен. Полный заряд поверхности определяется (аналогично гиббсовой адсорбции) как электрический заряд, который нужно извне подводить к электроду, чтобы сохранить состояние поверхности при увеличении ее площади на единицу.

Рассмотрим для примера, платиновый электрод с адсорбированным водородом в условиях, когда при увеличении поверхности на единицу прежнее состояние системы поддерживается вследствие подвода извне заряда $Q^{\circ}_{s,m}$ и необходимого количества ионов водорода, но не атомов водорода (электрод находится в среде, через которую пропускали аргон, т. е. лишенной водорода). Будем считать, что переход заряда по реакции (12.10) полный, т. е. $\lambda=1$. В этом случае часть заряда затрачивается на создание свободного поверхностного заряда $Q_{s,m}$ новой поверхности, а часть (отрицательная) — на разряд подводимых ионов водорода с образованием слоя A_H адсорбированных атомов водорода. Таким образом, с учетом уравнения (12.53) имеем

$$Q^{\circ}_{s,m} = Q_{s,m} - FA_H = -F\Gamma_H, \quad (12.59)$$

т. е. полный заряд поверхности соответствует гиббсовой адсорбции атомов водорода с обратным знаком. Если же $\lambda \neq 1$, то эта простая связь между $Q_{s,m}^\circ$ и $Q_{s,m}$ нарушается; появляется трудно определяемый из опыта коэффициент переноса λ .

Из уравнения (12.54) следует, что при изменении потенциала электрода (например, при получении кривой заряжения) внешний заряд, подводимый к электроду или «снимаемый» с него, равен изменению полного заряда поверхности $\Delta Q_{s,m}^\circ$.

Для совершенно поляризуемого электрода в уравнении Липпмана (12.29) фигурирует значение именно полного заряда поверхности $Q_{s,m}^\circ$, а не свободного заряда $Q_{s,m}$. Таким образом, полный заряд — строго термодинамический параметр. Для идеально поляризуемого электрода эти два параметра совпадают.

12.9. ПОВЕРХНОСТЬ ДРУГИХ ЭЛЕКТРОДОВ

Как отмечено выше, по электрохимическим свойствам поверхность ряда металлов (свинца, олова, кадмия и др.) напоминает поверхность ртути, а поверхность других металлов платиновой группы — поверхность самой платины. Внутри каждой из этих групп наблюдаемые закономерности совпадают качественно, а иногда и полуколичественно. Некоторое отличие других s- или p-металлов от ртути связано с их твердым состоянием. Среди металлов платиновой группы особое место занимает палладий, на котором, кроме поверхностной адсорбции, наблюдается еще и сильная объемная абсорбция водорода, затрудняющая исследование самой поверхности.

Изучение поверхности многих металлических электродов затрудняется из-за того, что для них область идеальной или совершенной поляризуемости очень узка, т. е. потенциалы анодного растворения (или окисления) металла и катодного выделения водорода расположены близко. В ряде случаев эта область вовсе отсутствует. Часто на такие электроды распространяют качественные выводы, полученные при изучении других электродов.

Важнейшей характеристикой строения поверхности любого металла является положение ее т. н. з. В табл. 12.1 приведены значения потенциала т. н. з. для ряда металлов. Как видно, эти значения изменяются в довольно широком интервале.

Существенным отличием поверхности большинства других металлов от металлов платиновой группы является способность к образованию при анодной поляризации сравнительно толстых поверхностных оксидных или солевых слоев. Ввиду большого практического значения этих слоев, они будут рассмотрены подробнее в разд. 18.3.

В качестве электродов используют не только металлы, но и полупроводники с электронной или дырочной проводимостью. По электрическому строению поверхностный слой полупроводников существенно отличается от поверхностного слоя металла. Так как концентрация свободных носителей зарядов в полупроводниках значительно ниже (например, 10^{20} м^{-3}), чем в металлах (порядка 10^{28} м^{-3}), избыточные электрические заряды в них при-

Таблица 12.1. Потенциалы нулевого заряда некоторых металлов в водных растворах

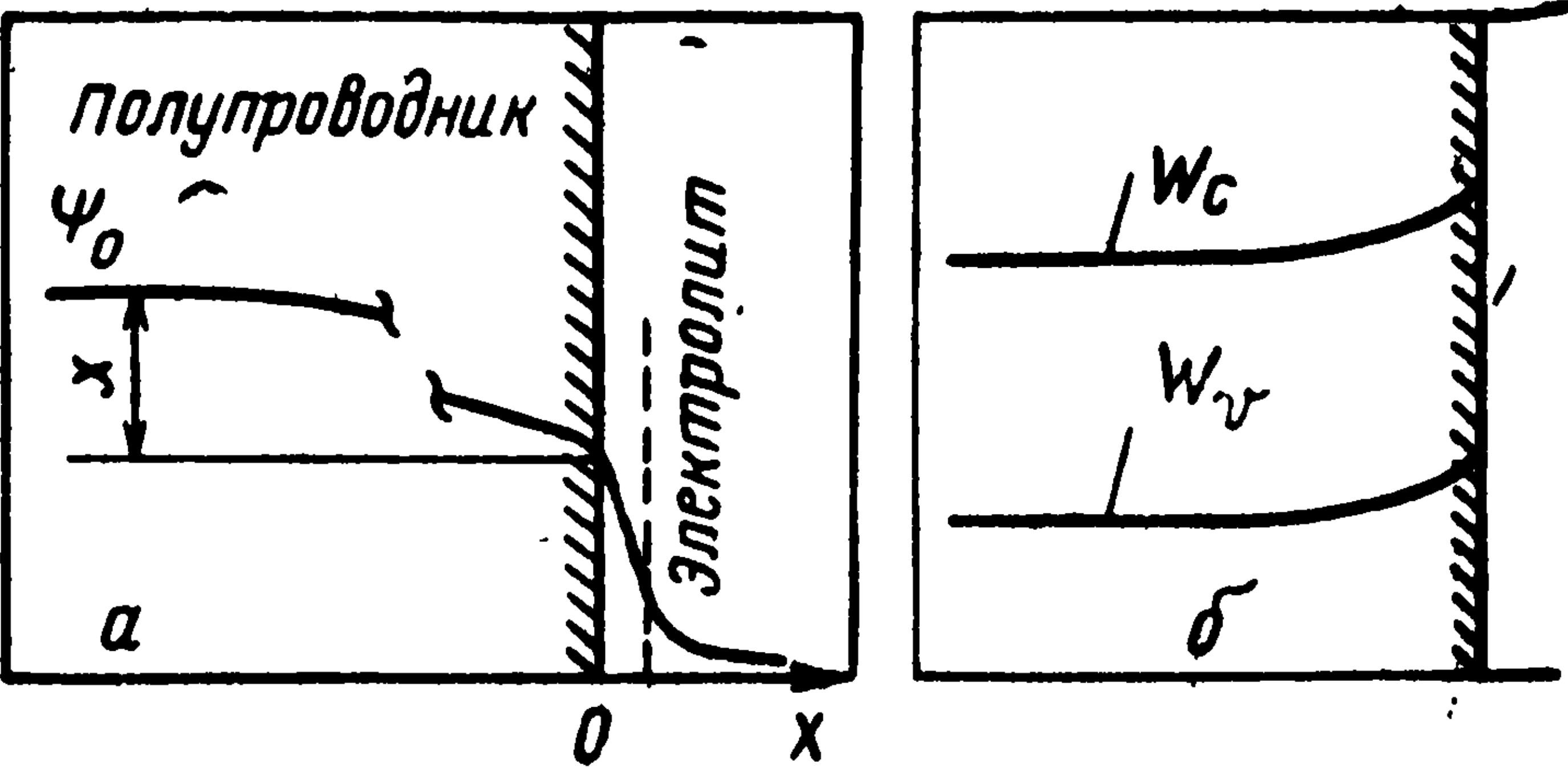
Металл	Состав раствора	$E_{н.з.}$ В (ст. в. э.)
Висмут	0,002 М KF	—0,39
Галлий (жидкий)	0,008 М HClO ₄	—0,69
Железо	0,0006 М Na ₂ SO ₄	—0,70
Золото	0,02 М NaF	+0,19
Индий	0,003 М NaF	—0,65
Кадмий	0,001 М KF	—0,75
Олово	0,001 М K ₂ SO ₄	—0,38
Ртуть	0,001 М NaF	—0,193
Свинец	0,01 М NaF	—0,60
Серебро (поликрист.)	0,002 М Na ₂ SO ₄	—0,70
Серебро (грань <111>)	0,001 М KF	—0,46
Серебро (грань <100>)	0,002 М NaF	—0,61
Серебро (грань <110>)	0,005 М NaF	—0,77
Сурьма	0,002 М KClO ₄	—0,15
Таллий	0,001 М NaF	—0,71

жаты не вплотную к наружной поверхности, а распределяются диффузно в поверхностном слое толщиной 10^{-8} — 10^{-6} м, т. е. охватывающем 10^2 — 10^4 атомных слоев. Образующийся объемный заряд вызывает в этой области изменение потенциала. Значительная часть поверхностного потенциала полупроводников и гальвани-потенциала на границе их с электролитами сосредоточена в сравнительно толстом слое внутри полупроводника, а не на его наружной поверхности (рис. 12.22, а). Распределение зарядов и потенциала в этом слое аналогично распределению зарядов и потенциала в диффузной части д. э. с. в очень разбавленных растворах электролита и описывается такими же уравнениями (см. разд. 12.5).

Избыточные заряды в поверхностном слое возникают не только в результате перераспределения зарядов и установления пограничного потенциала при контактировании полупроводника с другой фазой, но и в результате наличия в полупроводнике так называемых поверхностных состояний (поверхностных уровней). Этим термином обозначают особые места на поверхности, в которых из-за обрыва кристаллической решетки или из-за наличия адсорбированных посторонних веществ могут связываться электроны или дырки. Плотность поверхностных состояний полупроводников велика (больше 10^{17} м⁻²). Эти состояния создают тонкую обкладку д. э. с., которая компенсируется противоположным по знаку объемным зарядом в более толстом поверхностном слое.

Падение потенциала в поверхностном слое полупроводника приводит к искривлению энергетических уровней электронов, в частности, верхнего края валентной зоны и нижнего края зоны проводимости. Так как электрон заряжен отрицательно, сдвигу потенциала в отрицательную сторону по мере приближения к поверхности (положительному поверхностному потенциалу)

Рис. 12.22. Распределение потенциала в межфазном слое на границе полупроводник/электролит (а) и искривление энергетических уровней верхнего края валентной зоны и нижнего края зоны проводимости полупроводника при наличии поверхностных состояний (б)



соответствует увеличению энергии, т. е. искривление уровней вверх (рис. 12.22, б). По мере изменения электродного потенциала полупроводника и, следовательно падения потенциала в области объемного заряда степень искривления изменяется. При определенном потенциале искривление исчезает, и уровни энергии становятся плоскими. Это значение потенциала называют потенциалом плоских зон полупроводника.

Диффузное распределение зарядов в поверхностном слое полупроводников приводит к резкому снижению емкости д. э. с., на границе раздела полупроводник/электролит. Характерная для металлических электродов емкость составляет 0,2—0,4 Ф/м², емкость полупроводниковых электродов на 2—3 порядка ниже.

12.10. ДВЕ ПРОБЛЕМЫ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

12.10.1. Проблема Вольта

В прошлом столетии существовали разные представления о локализации межфазных потенциалов в гальванической цепи типа



приводящих к установлению определенного значения н. р. ц. А. Вольта считал, что разность потенциалов целиком сосредоточена на границе контакта двух металлов между собой и что гальвани-потенциалы на границах металлов с электролитом отсутствуют («физическая теория э. д. с.»). С точки зрения В. Нернста разность потенциалов, наоборот, сосредоточена на двух границах металл/электролит, на которых протекают электрохимические реакции («химическая теория э. д. с.»). Зависимость н. р. ц. от состава раствора, а также связь ее с энергией Гиббса реакции послужили веским аргументом в пользу представлений Нернста. Вместе с тем существует и экспериментальный факт, свидетельствующий в пользу взглядов Вольта: между вольта-потенциалом двух металлов в вакууме и значением н. р. ц. при погружении этих металлов в раствор электролита наблюдается соответствие: более отрицательный металл в вакууме, как правило, более отрицателен в растворе; чем больше значение вольта-потенциала, тем больше значение н. р. ц. Возникающее противоречие между этими взглядами получило название проблемы Вольта в электрохимии.

Решение этой проблемы было предложено в 1927 г. А. Н. Фрумкиным. В гальванической цепи межфазные потенциалы возникают на всех границах раздела. Каждый гальвани-потенциал $\varphi_g^{(\beta, \alpha)}$, согласно уравнению (12.3), может быть представлен как алгебраическая сумма трех составляющих: пограничного потенциала $\Phi^{(\beta, \alpha)}$ и двух поверхностных потенциалов. Обозначим поверхностный потенциал фазы (α) на границе с вакуумом $\chi^{(\alpha/0)}$. На границе с другой конденсированной фазой (γ) поверхностный потенциал $\chi^{(\alpha/\gamma)}$ несколько изменяется вследствие взаимодействия поверхностных слоев. Обозначим это изменение $\delta\chi^{(\alpha/\gamma)} [\equiv \chi^{(\alpha/\gamma)} - \chi^{(\alpha/0)}]$.

Используя в уравнении (2.17) для н.р.ц. разложение гальвани-потенциала на составляющие, получаем после преобразования

$$\begin{aligned} e = & \Phi^{(1,2)} + \Phi^{(2,\mathfrak{A})} - \Phi^{(1,\mathfrak{A})} + [\delta\chi^{(1/2)} - \delta\chi^{(2/1)}] + \\ & + [\delta\chi^{(2/\mathfrak{A})} - \delta\chi^{(1/\mathfrak{A})}] - [\delta\chi^{(\mathfrak{A}/2)} - \delta\chi^{(\mathfrak{A}/1)}]. \end{aligned} \quad (12.61)$$

Согласно уравнениям (2.34) и (12.3), выражение для вольта-потенциала можно представить в виде

$$\varphi_v^{(1,2)} = \Phi^{(1,2)} + [\delta\chi^{(1/2)} - \delta\chi^{(2/1)}]. \quad (12.62)$$

Сделаем предположение, что характер взаимодействия поверхностного слоя раствора электролита с каждым из металлов (1) и (2) примерно одинаков; кроме того, будем считать, что в рассматриваемой системе отсутствует специфическая адсорбция ионов. В этом случае значения последних двух квадратных скобок в уравнении (12.61) превращаются в ноль. Тогда из (12.61) и (12.62) следует важное соотношение, связывающее вольта-потенциал со значением н.р.ц. гальванической цепи:

$$e \approx \varphi_v^{(1,2)} + \Phi^{(2,\mathfrak{A})} - \Phi^{(1,\mathfrak{A})}. \quad (12.63)$$

Это выражение объясняет качественное согласие между значениями н.р.ц. гальванических цепей и вольта-потенциалов соответствующих пар металлов. Вместе с тем оно объясняет наличие зависимости значения н.р.ц. от состава раствора электролита [через $\Phi^{(1,\mathfrak{A})}$ и $\Phi^{(2,\mathfrak{A})}$]. Все параметры этого уравнения могут быть измерены на опыте.

Из уравнения (12.63) вытекает еще одно важное следствие: если оба электрода находятся при потенциале своей т.н.з. [значения $\Phi^{(M,\mathfrak{A})}$ равны нулю], то напряжение цепи (разность потенциалов т. н. з. обоих электродов) равна вольта-потенциалу между соответствующими металлами:

$$\Delta E_{н.з.}^{(1,2)} \approx \varphi_v^{(1,2)}. \quad (12.64)$$

В ряде случаев уравнения (12.63) и (12.64) хорошо согласуются с опытными данными. Но иногда количественное согласие хуже, что связано с приближенным характером сделанного допущения. Поэтому, сопоставляя расчет с опытом, можно сделать определенные заключения о характере изменения значений поверхностных потенциалов, т. е. о характере взаимодействия металла с электролитом.

12.10.2. Проблема расчета абсолютного потенциала

Многократно предпринимались попытки опытного или расчетного определения абсолютных значений гальвани-потенциалов на межфазных границах, в частности, на границе электрода

с электролитом. В принципе достаточно знать значение гальвани-потенциала одного металла на границе с электролитом и на границе с другим металлом, чтобы потом на основании данных измерения н. р. ц. различных гальванических цепей найти значения гальвани-потенциала для любой другой межфазной границы.

Как уже отмечалось, значение гальвани-потенциала ни для одной границы нельзя измерить на опыте или термодинамически рассчитать из косвенных опытных данных. Единственный способ определения — теоретические расчеты на основании не-термодинамических модельных представлений.

Часто для таких расчетов исходят из значения вольта-потенциала между электродом и электролитом $\varphi_v^{(M, \varepsilon)}$ (который может быть измерен теми же способами, что и вольта-потенциал между двумя металлами). Согласно уравнению (2.34)

$$\varphi_v^{(M, \varepsilon)} = \varphi_z^{(M, \varepsilon)} + \chi^{(\varepsilon/0)} - \chi^{(M/0)}. \quad (12.65)$$

Задача расчета гальвани-потенциала сводится при этом к задаче расчета поверхностных потенциалов металла и раствора.

Для расчета поверхностного потенциала металла можно воспользоваться уравнением (2.32). Значение $\psi^{(M, 0)}$ — работы выхода электрона можно определить на опыте. Значение химического потенциала электронов в металле $\mu_e^{(M)}$ можно приближенно вычислить на основании уравнений современной теории металлов, базирующейся на модельных представлениях. Точность таких расчетов не очень велика. Определенное таким образом значение поверхностного потенциала ртути составляет ориентировочно 2,2 В.

Значение поверхностного потенциала раствора можно рассчитать, согласно уравнению (10.41), из разности экспериментальной реальной энергии сольватации одного из ионов и рассчитанной на основании теории ион-дипольных взаимодействий химической энергии сольватации этого же иона. Такие расчеты приводят к значению поверхностного потенциала воды 0,13 В. Положительное значение этого параметра говорит о том, что в поверхностном слое молекулы воды ориентированы отрицательным концом наружу (см. рис. 12.1).

Из этих значений следует, что при потенциале стандартного водородного электрода гальвани-потенциал между ртутным электродом и раствором равен около 1,6 В.

РАЗДЕЛ III

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

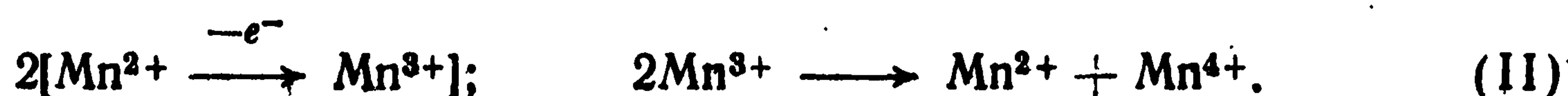
Глава 13

СТАДИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ

13.1. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИИ

В гл. 6 были рассмотрены основные закономерности простых электродных реакций без учета возможности образования промежуточных продуктов. Между тем электрохимические реакции, в которых участвуют два или более электронов, почти всегда протекают в виде ряда последовательных более простых стадий с образованием стабильных или мало стабильных промежуточных продуктов, т. е. имеют стадийный характер.

Совокупность всех промежуточных стадий называют маршрутом реакции. Одна и та же реакция (с одними и теми же исходными реагентами и продуктами) может протекать по одному или по нескольким параллельным маршрутам. Для обрабатываемой реакции маршрут обратного хода (например, катодного) может либо совпадать с маршрутом прямого хода (анодного) либо отличаться от него. Например, сравнительно простая реакция анодного окисления ионов двухвалентного марганца в кислом растворе до ионов четырехвалентного марганца $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2e^-$ может протекать по следующим двум маршрутам



Второй маршрут включает стадию диспропорционирования промежуточно образовавшихся ионов трехвалентного марганца.

Удобно изображать стадийность электродной реакции по одному или нескольким маршрутам в виде таблицы

k	Стадия	l_k	$\mu_k(\text{I})$	$\mu_k(\text{II})$
1	$\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$	1	1	2
2	$\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + e^-$	1	1	—
3	$2\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$	0	—	1

где l_k — число электронов в стадии; μ_k — стехиометрическое число стадии в маршрутах I и II, указывающее число повторений данной стадии в ходе одного элементарного акта реакции, т. е. при переходе от одного иона Mn^{2+} двух электронов.

Например, при реакции по второму маршруту первая реакция повторяется два раза ($\mu_1=2$), но один из прореагировавших ионов Mn^{2+} регенерируется в ходе следующей стадии.

Как правило, для электрохимической стадии $l_k=1$; тем не менее для общности в уравнениях сохраним обозначение l_k . Возможны и чисто химические стадии без участия электронов, для которых $l_k=0$, например, третья стадия в приведенном примере. Очевидно, что $\sum \mu_k l_k = n$, где n — общее число электронов, участвующих в элементарном акте реакции (здесь $n=2$).

Электрохимические стадии часто обозначают буквой э (или е), химические — буквой х (или с). Первый маршрут приведенного примера можно изобразить схемой э—э, второй маршрут — схемой э—х.

Ниже, кроме разд. 13.7, будем рассматривать реакции, протекающие только по одному маршруту (как в прямом, так и в обратном направлениях), без параллельных вариантов пути.

В многостадийной реакции число частиц любого промежуточного вещества V_k , образующегося в единице времени в ходе одной из стадий, равно числу частиц, вступающих в реакцию в следующей стадии (в стационарном состоянии концентрации промежуточных продуктов не меняются). Поэтому скорости всех промежуточных стадий между собой связаны. Если определить скорость отдельной стадии v_k как число элементарных актов данной стадии в единице времени (отнесенное к мольным количествам, т. е. деленное на число Авогадро), а скорость общей реакции v как число элементарных актов общей реакции за то же время, то, очевидно,

$$v = v_1/\mu_1 = v_2/\mu_2 = \dots = v_k/\mu_k = \dots = v_z/\mu_z. \quad (13.1)$$

Таким образом, в стационарном состоянии приведенная скорость v_k/μ_k всех стадий одинакова и равна скорости общей реакции.

Каждая из промежуточных электрохимических или химических стадий является самостоятельной реакцией и имеет свои собственные кинетические особенности и закономерности. Хотя скорости всех стадий в стационарном состоянии одинаковы, одни стадии протекают легко, без кинетических затруднений, а другие, наоборот, — с затруднениями. Для электрохимических стадий кинетические затруднения выражаются в виде значительной поляризации электрода.

Важнейшей задачей электрохимической кинетики является установление природы и кинетических параметров промежуточных стадий, а также установление взаимосвязей кинетических параметров отдельных стадий и общей реакции.

13.2. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ

Рассмотрим взаимосвязь кинетических параметров общей реакции и отдельных стадий на примере простейшей двухстадийной обрабатываемой химической реакции



где В — промежуточный продукт реакции; $\mu_1 = \mu_2 = 1$.

Будем считать, что обе стадии имеют первый порядок по реагентам, т. е.

$$v_1 = k_1 c_A - k_{-1} c_B; \quad v_2 = k_2 c_B - k_{-2} c_D. \quad (13.3)$$

В стационарном состоянии $v_1 = v_2 = v$. Подставляя сюда значения v_1 и v_2 , находим для стационарной концентрации продукта В

$$c_B = (k_1 c_A + k_{-2} c_D) / (k_{-1} + k_2), \quad (13.4)$$

а для скорости общей реакции

$$v = (k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_D) / (k_{-1} + k_2). \quad (13.5)$$

Направление реакции зависит от соотношения концентраций исходного реагента и продукта: если $k_1 k_2 c_A > k_{-1} k_{-2} c_D$, то реакция протекает слева направо, в противном случае — наоборот ($v < 0$).

Если рассматривать общую реакцию без учета образования промежуточного вещества, то ее скорость можно выразить

$$v = k_0 c_A - k_{-0} c_B. \quad (13.6)$$

Сопоставляя уравнения (13.5) и (13.6), находим связь между кинетическими параметрами общей реакции и отдельных стадий:

$$k_0 = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2); \quad k_{-0} = k_{-1} k_{-2} / (k_{-1} + k_2). \quad (13.7)$$

В полученных уравнениях большое значение имеет соотношение параметров k_{-1} и k_2 , т. е. констант в выражениях для скорости превращения промежуточного вещества в конечный продукт и обратного превращения в исходный реагент.

В частном случае $k_{-1} \ll k_2$ из уравнения (13.5) следует

$$v = k_1 c_A - (k_{-1} k_{-2} / k_2) c_D = k_1 c_A - k_{-1} c_{B(D)}^{\circ}. \quad (13.8)$$

Здесь $c_{B(D)}^{\circ}$ — концентрация вещества В, которая наблюдалась бы при полном его равновесии с продуктом реакции ($k_2 c_{B(D)}^{\circ} = k_{-2} c_D$)

$$c_{B(D)}^{\circ} = (k_{-2} / k_2) c_D. \quad (13.9)$$

Важнейший вывод из уравнения (13.8) состоит в том, что скорость общей реакции в данном случае целиком определяется кинетическими параметрами первой стадии (k_1 и k_{-1}), а вторая стадия сказывается только через равновесную концентрацию вещества В. Поэтому говорят, что первая стадия (с малым значением параметра k_{-1}) является лимитирующей стадией (л. с.) данной реакции. Иногда применяют также термин «замедленная стадия», отражающий, что в данных условиях $\overrightarrow{v_1} < \overrightarrow{v_2}$; этот термин не очень удачен, так как эффективные скорости обеих стадий v_1 и v_2 на самом деле равны.

Аналогично, если $k_{-1} > k_2$, то

$$v = (k_1 k_2 / k_{-1}) c_A - k_{-2} c_D = k_2 c_{B(A)}^{\circ} - k_{-2} c_D, \quad (13.10)$$

$$\text{где } c_{B(A)}^{\circ} = (k_1 / k_{-1}) c_A. \quad (13.11)$$

В этом случае общая скорость реакции определяется параметрами второй стадии, т. е. эта стадия является лимитирующей; здесь концентрация вещества В определяется равновесием первой стадии. Так как концентрации исходного реагента c_A и продукта c_D заданы произвольно, то в общем случае вещества А и D не будут в химическом равновесии. Поэтому значения $c_{B(A)}^\circ$ и $c_{B(D)}^\circ$ будут различны. Эти значения совпадут только в частном случае общего равновесия между веществами А и D, которое устанавливается при соотношении концентраций $c_D/c_A = k_1 k_2 / k_{-1} k_{-2}$.

Важно отметить, что вопрос о том, какая стадия является лимитирующей, зависит не от соотношения параметров обеих стадий в ходе прямой (k_1 и k_2) или обратной реакций (k_{-1} и k_{-2}), а именно от соотношения k_{-1} и k_2 .

В случае химической реакции кинетические параметры k_k и k_{-k} в заданных условиях (температуры и др.) постоянны, поэтому одна и та же стадия остается лимитирующей при протекании реакции как в прямом, так и в обратном направлениях (если только маршруты реакции в обоих направлениях совпадают).

При выводе уравнения (13.4) было использовано предположение, что концентрация вещества В определяется только балансом скоростей отдельных стадий процесса. Тем самым подразумевается, что это вещество не может удалиться из реакционной зоны путем диффузии, испарения и т. д.

13.3. ДВУХСТАДИЙНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

13.3.1. Условия равновесия

Все приведенные выше соотношения можно применить и для простых двухстадийных электрохимических реакций, если только в них вместо констант скорости k_k отдельных стадий или реакции в целом использовать соответствующие кинетические параметры h_k . Для определенности будем считать, что в электрохимической реакции А является восстановителем, а D — окислителем, т. е. что по уравнению (13.2) анодная реакция протекает слева направо.

Электрохимическая реакция принципиально отличается от химической реакции тем, что кинетические параметры h_k не постоянны (т. е. не являются «константами» скорости), а зависят от потенциала электрода. В типичном случае эта зависимость передается уравнением (6.33). Наличие такой зависимости приводит к важному выводу: в случае электрохимической реакции для любых заданных значений концентраций c_A и c_D существует потенциал — равновесный потенциал E_0 — при котором вещества А и D находятся в равновесии между собой. При этом промежуточный продукт В находится в общем равновесии с веществами А и D. Согласно уравнениям (13.9) и (13.11), получаем для этой равновесной концентрации

$$c_B^\circ = (h_1^\circ / h_{-1}^\circ) c_A = (h_{-2}^\circ / h_2^\circ) c_D. \quad (13.12)$$

При равновесии скорость обмена реакции в целом равна

$$v^\circ = h_0^\circ c_A = h_{-0}^\circ c_D, \quad (13.13)$$

а скорости обмена отдельных стадий

$$v_1^\circ = h_1^\circ c_A = h_{-1}^\circ c_B^\circ; \quad v_2^\circ = h_2^\circ c_B^\circ = h_{-2}^\circ c_D. \quad (13.14)$$

Отсюда с учетом уравнения (13.7) вытекает следующая зависимость между значениями скоростей обмена:

$$1/v^0 = 1/v_1^0 + 1/v_2^0, \quad (13.15)$$

которая справедлива для электрохимических реакций при равновесном потенциале. Если скорость общей реакции выражена в электрических единицах в виде плотности тока $i \equiv nFv$, то удобно использовать понятия парциальных плотностей тока первой и второй стадий, определяемых как $i_1 \equiv l_1 F v_1$ и $i_2 \equiv l_2 F v_2$. В стационарном состоянии $v = v_1 = v_2$ и $i = i_1 + i_2$. С использованием этих параметров уравнение (13.15) приобретает вид

$$n/i^0 = l_1/i_1^0 + l_2/i_2^0. \quad (13.16)$$

13.3.2. Общее кинетическое уравнение

Скорость электрохимической реакции для неравновесных значений потенциала выражается уравнением (13.5), которое в данном случае можно представить в виде

$$i = nF (h_1 h_2 c_A - h_{-1} h_{-2} c_D) / (h_{-1} + h_2). \quad (13.17)$$

Вследствие зависимости параметров h_k от потенциала в различных областях потенциала лимитирующими могут быть разные стадии.

Рассмотрим две пары неравенств

$$\begin{aligned} (1a) \quad h_1 h_2 c_A > h_{-1} h_{-2} c_D \quad \text{и} \quad (1б) \quad h_1 h_2 c_A < h_{-1} h_{-2} c_D; \\ (2a) \quad h_2 > h_{-1} \quad \text{и} \quad (2б) \quad h_2 < h_{-1}. \end{aligned} \quad (13.18)$$

Неравенство (1a) имеет место при анодной поляризации, неравенство (1б) — при катодной поляризации ($i < 0$). Точкой перехода здесь, очевидно, служит равновесный потенциал E_0 . Переход от неравенства (2a) к неравенству (2б) в общем случае происходит при другом потенциале — потенциале смены механизма $E_{с.м.}$. При потенциалах более положительных чем $E_{с.м.}$ соблюдается неравенство (2a), и лимитирующей является стадия 1, при потенциалах более отрицательных чем $E_{с.м.}$ — стадия 2.

В области высоких анодных потенциалов, когда потенциал электрода положительнее E_0 и $E_{с.м.}$, соблюдаются неравенства (1a) и (2a), и лимитирующей является стадия 1. Кинетическое уравнение принимает вид

$$i = nF h_1 c_A = nF k_1 c_A \exp(\beta_1 FE/RT). \quad (13.19)$$

Точно так же в области высоких катодных поляризаций, когда потенциал электрода отрицательнее E_0 и $E_{с.м.}$, лимитирующей является стадия 2 — первая стадия по ходу катодной реакции, т. е. реакции (13.2) справа налево. Кинетическое уравнение имеет вид

$$i = -nF h_{-2} c_D = -nF k_{-2} c_D \exp(-\beta_2 FE/RT). \quad (13.20)$$

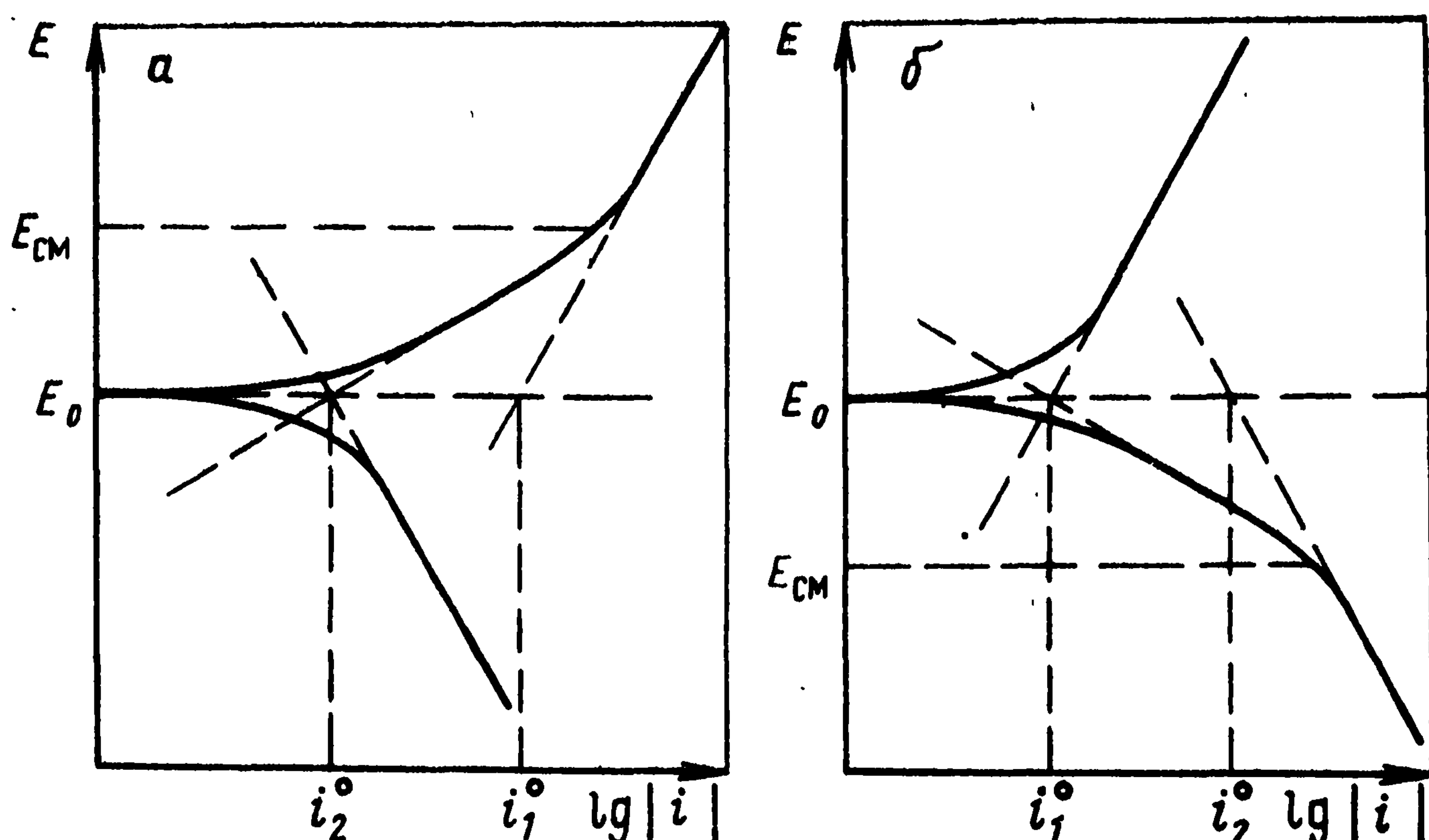


Рис. 13.1. Поляризационные кривые для двухстадийной реакции

Поведение в областях умеренной анодной или катодной поляризации зависит от взаимного расположения потенциалов $E_{с.м.}$ и E_0 , которое в свою очередь зависит от соотношения констант k_1 и k_{-2} . Если $E_{с.м.}$ расположен положительнее E_0 (рис. 13.1, а), то зависимость для катодного тока (13.20) сохраняется для всей области катодных поляризаций (кроме области малых поляризаций, в которой необходимо учитывать обратную реакцию). В области умеренных анодных поляризаций при потенциалах отрицательнее $E_{с.м.}$ соблюдаются неравенства (1а) и (2б) и лимитирующей становится стадия 2 — вторая стадия по ходу реакции. В этом случае [ср. с уравнением (13.10)]

$$i = nF (h_1/h_{-1}) h_2 c_A \quad (13.21)$$

или, расшифровывая параметры h_k [уравнение (6.33)] и учитывая, что согласно уравнению (6.20) $\beta_k + \beta_{-k} = l_k$, имеем

$$i = nF (k_1/k_{-1}) k_2 c_A \exp[(l_1 + \beta_2) FE/RT]. \quad (13.22)$$

Если же $E_{с.м.}$ расположен отрицательнее E_0 (рис. 13.1, б), зависимость (13.19) сохраняется для всей области анодных поляризаций. В области умеренных катодных поляризаций, положительнее $E_{с.м.}$, лимитирующей будет стадия 1 — вторая стадия по ходу реакции, и для кинетического уравнения получим

$$\begin{aligned} i &= -nF (h_{-2}/h_2) h_{-1} c_D = \\ &= -nF (k_{-2}/k_2) k_{-1} c_D \exp[-(l_2 + \beta_{-1}) FE/RT]. \end{aligned} \quad (13.23)$$

Отсюда видно, что при переходе через потенциал $E_{с.м.}$ меняется вид поляризационного уравнения, в частности, значение коэффициента переноса β_0 . Если обе стадии одноэлектронные ($l_k = 1$) и если все коэффициенты переноса отдельных стадий близки к 0,5, то значение β_0 меняется от 0,5 в области очень больших поляризаций до 1,5 при меньших поляризациях, после перехода через $E_{с.м.}$. Соответственно значение коэффициента

наклона b' в уравнении Тафеля меняется от 0,12 до 0,04 В, и на поляризационной кривой наблюдаются два логарифмических участка. Такой излом поляризационной кривой (в полулогарифмической системе координат) является характерным признаком стадийного характера электрохимической реакции и смены лимитирующей стадии.

Из этих кинетических уравнений вытекает, что в том случае, когда по ходу реакции лимитирующая стадия следует за другой, равновесной стадией, кинетические коэффициенты общей реакции k_0 и β_0 отличаются от соответствующих коэффициентов лимитирующей стадии, а именно, в первом случае $k_0 \equiv (k_1/k_{-1})k_2$ и $\beta_0 \equiv l_1 + \beta_2$, а во втором $k_{-0} \equiv (k_{-2}/k_2)k_{-1}$ и $\beta_0 \equiv l_2 + \beta_{-1}$. Важно отметить, что если предшествующая равновесная стадия является электрохимической ($l_1 \geq 1$), коэффициент перехода общей реакции β_0 всегда больше единицы. Сумма коэффициентов переноса прямого и обратного хода общей реакции равна

$$\beta_0 + \beta_{-0} = l_1 + \beta_2 + \beta_{-2} = l_1 + l_2 = n, \quad (13.24)$$

т. е. сохраняется соотношение (6.20). Вместе с тем, если при катодной и при анодной поляризации лимитирующими являются разные стадии, то сумма коэффициентов переноса этих стадий $\beta_1 + \beta_{-2}$ или $\beta_2 + \beta_{-1}$ в общем случае отличны от n , l_1 или l_2 .

При экстраполяции логарифмических участков поляризационных кривых до равновесного потенциала E_0 на оси абсцисс отсекаются отрезки, равные (с точностью до множителя n/l_k) логарифму токов обмена отдельных стадий. Если экстраполировать участок при высоких анодных потенциалах, то, согласно уравнению (13.20), получаем ток обмена стадии 1— i_1^0 ; если же использовать участок при высоких катодных потенциалах, то, согласно уравнению (13.20), получаем ток обмена стадии 2— i_2^0 . Следовательно, в обоих случаях получается ток обмена первой по ходу реакции стадии. Аналогичным образом, если экстраполировать участок в области менее высоких поляризаций (между потенциалами $E_{с.м}$ и E_0), то, согласно уравнениям (13.22) или (13.24), получаем ток обмена второй по ходу реакции стадии (см. рис. 13.1).

Таким образом, в области очень высоких анодных или катодных поляризаций лимитирующей всегда является первая по ходу реакции стадия. Коэффициент переноса всей реакции, равный коэффициенту перехода этой стадии, всегда меньше единицы (для одноэлектронной лимитирующей стадии) и коэффициент наклона b' в уравнении Тафеля всегда больше 0,06 В. Если потенциал $E_{с.м}$ расположен вне области малых поляризаций (где поляризационная кривая в полулогарифмической системе координат не может быть изображена прямой линией), то в промежуточной области поляризации наблюдается участок анодной или катодной поляризационной кривой с коэффи-

циентом переноса больше единицы и значением b' меньше 0,06 В. Это свидетельствует о том, что в данной области лимитирующей является вторая по ходу реакции стадия.

Излома в поляризационной кривой не наблюдается, когда кинетические параметры обеих стадий (h_1 и h_{-2} , i_1° и i_2°) резко отличаются и поэтому потенциал $E_{с.м}$ находится в области слишком высоких анодных или катодных поляризаций, в которой измерения уже невозможны или наблюдаемые закономерности искажены другими явлениями (например, концентрационной поляризацией). Вследствие этого, часто двухстадийные реакции во всей области измерений протекают по изложенным в гл. 6 закономерностям для простых одностадийных реакций с одной и той же лимитирующей стадией при прямом и обратном ходе (квазиодностадийные реакции).

13.3.3. Область малых поляризаций

Для анализа хода поляризационной кривой в области малых поляризаций воспользуемся общим поляризационным уравнением

$$i = \frac{ni_1^\circ i_2^\circ (\gamma_1 \gamma_2 - \gamma_{-1} \gamma_{-2})}{l_2 \gamma_{-1} i_1^\circ + l_1 \gamma_2 i_2^\circ}, \quad (13.25)$$

которое вытекает из кинетического уравнения (13.17) путем замены h_k на $\gamma_k h_k^\circ$ и с учетом, что $i_1^\circ = l_1 F h_1^\circ c_A = l_1 F h_{-1}^\circ c_B$ и $i_2^\circ = l_2 F h_2^\circ c_B = l_2 F h_{-2}^\circ c_D$.

В области малых поляризаций можно ограничиться первыми двумя членами разложения экспоненциальных множителей в ряд, т. е. считать $\gamma_k \equiv 1 + \beta_k F \Delta E / RT$ и $\gamma_{-k} \equiv 1 - \beta_{-k} F \Delta E / RT$. Подставляя эти значения и учитывая, что $\beta_1 + \beta_{-1} + \beta_2 + \beta_{-2} = l_1 + l_2 = n$, находим

$$i = \frac{ni_1^\circ i_2^\circ (nF/RT) \Delta E}{l_2 i_1^\circ + l_1 i_2^\circ + (l_1 \beta_2 i_2^\circ - l_2 \beta_{-1} i_1^\circ) (nF/RT) \Delta E}. \quad (13.26)$$

Это уравнение имеет общий вид $i = K \Delta E / (M + N \Delta E)$, где K , M и N — константы. Производная этой функции $di/d\Delta E$ равна $KM/(M + N \Delta E)^2$; в частности, при $\Delta E = 0$ производная равна K/M . Таким образом, с учетом уравнения (13.17), получаем для поляризационного сопротивления ρ , которое равно $d\Delta E/di$ при $\Delta E = 0$)

$$\rho = (RT/nF) (l_2 i_1^\circ + l_1 i_2^\circ) / ni_1^\circ i_2^\circ = (RT/nF) (1/i_0^\circ). \quad (13.27)$$

Отсюда следует, что наклон линейного участка поляризационной кривой вблизи равновесного потенциала определяется значением тока обмена общей реакции i_0° .

Таким образом, в случае двухстадийной реакции, в отличие от рассмотренной ранее простой реакции, разные способы определения тока обмена приводят в общем случае к различным результатам: экстраполяция предельных анодных и катодных

участков, соответственно — к значениям i_1° и i_2° , наклон линейного участка поляризационной кривой — к значению i_0° . Несовпадение значений тока обмена, измеренных указанными способами, — типичная особенность многостадийных реакций.

Токи обмена, определенные разными способами, совпадают только в упомянутом выше случае квазиодностадийных реакций. Так, если значение i_1° настолько больше значения i_2° , что крайний анодный участок не может быть измерен и на поляризационной кривой нет излома, все три способа определения приводят к одному и тому же значению i_2° . Это означает, что стадия 1 совершенно не сказывается на кинетике общей реакции и ее (большой) ток обмена не может быть определен. То же справедливо и для обратного случая $i_1^\circ \ll i_2^\circ$.

13.4. СЛОЖНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Во многих электрохимических реакциях, в отличие от реакций типа (13.2), стехиометрические числа отдельных стадий отличаются друг от друга. В общем виде двухстадийную реакцию можно представить в виде



Из условия стационарности количества образующихся и вступающих в реакцию частиц В следует

$$\mu_1 \nu_B = \mu_2 \nu_B', \quad (13.30)$$

где μ_1 и μ_2 — стехиометрические числа стадий 1 и 2. Для числа электронов справедливо соотношение

$$\mu_1 l_1 + \mu_2 l_2 = n \quad (13.31)$$

Рассмотрим случай квазиодностадийной реакции, для которой во всей области потенциалов лимитирующей является стадия 1, в то время как стадия 2 равновесна. Применяя к этому равновесию уравнение Нернста (3.40), находим

$$c_B \nu_B = K_2 c_D \nu_D \exp(-l_2 FE/RT). \quad (13.32)$$

При прохождении тока кинетические закономерности определяются стадией 1. Для области достаточно большой анодной поляризации получаем

$$i = n F k_1 c_A \nu_A \exp(\beta_1 FE/RT) = i_1^\circ \exp(\beta_1 F \Delta E), \quad (13.33)$$

где в значение i_1° включен множитель n/l_1 .

Для области катодной поляризации с учетом уравнений (13.32) и (13.30) находим

$$\begin{aligned} -i &= n F k_{-1} c_B \nu_B \exp(-\beta_{-1} FE/RT) = \\ &= i_1^\circ \exp[-(\beta_{-1} + \mu_2 l_2 / \mu_1) F \Delta E / RT]. \end{aligned} \quad (13.34)$$

В области малых поляризаций, ограничиваясь двумя членами разложения экспоненциальных множителей в ряд, получаем

$$i = i_1^\circ (\beta_1 + \beta_{-1} + \mu_2 l_2 / \mu_1) F \Delta E / RT \quad (13.35)$$

и с учетом соотношений (13.31) и $l_1 = \beta_1 + \beta_{-1}$

$$i = i_1^\circ (1/\mu_1) n F \Delta E / RT. \quad (13.36)$$

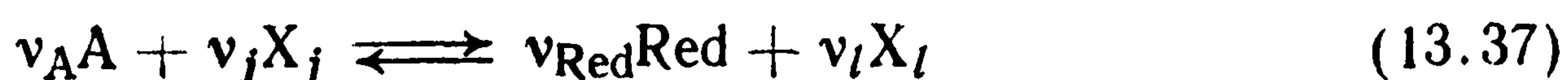
Это уравнение интересно тем, что в него входит стехиометрическое число лимитирующей стадии μ_1 . В аналогичном уравнении (6.27) стехиометрическое число не фигурировало, поскольку в рассмотренном при выводе этого уравнения примере оно равнялось единице. Если использовать значение тока обмена i_1^0 , определенное с помощью уравнений (13.33) или (13.34) путем экстраполяции тафелевских участков, то по наклону линейного участка поляризационной кривой можно с помощью уравнения (13.36) определить значение μ_1 . В ряде случаев это дает возможность установить, какая из промежуточных стадий является лимитирующей.

Аналогичное выражение получается, если лимитирующей является стадия 2. Стехиометрическое число лимитирующей стадии часто называют просто-стехиометрическим числом данной реакции.

Общие кинетические уравнения для электродных реакций с числом стадий больше двух чрезвычайно громоздки и практически не используются. Кинетику таких реакций обычно рассматривают в отдельности в разных областях потенциалов, в каждой из которых лимитирующей является определенная стадия. Если ток обмена одной из стадий намного меньше, чем для других стадий, то, как и в случае двухстадийной реакции, поляризационные характеристики многостадийной реакции практически во всей области измерений совпадают с характеристиками простой одностадийной электрохимической реакции.

13.5. РЕАКЦИИ С ГОМОГЕННЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СТАДИЯМИ

Рассмотрим электрохимическую реакцию типа $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$, протекающую в условиях, когда в объеме электролита возможна химическая реакция (и равновесие) между компонентом Red и веществом A



где X_j и X_l — другие возможные участники этой реакции.

При анодном токе компонент Red расходуется, равновесие в электролите вблизи поверхности нарушается и реакция (13.37) начинает протекать слева направо, в результате чего образуется дополнительное количество частиц Red. В этом случае химическая реакция предшествует электрохимической. Наоборот, при катодном токе вещество Red образуется и химическая реакция (13.37) — теперь последующая реакция — протекает справа налево. Если в химической реакции участвует компонент Ox, а не Red, то при катодном токе она соответственно будет предшествующей реакцией, но в остальном все приводимые ниже выводы сохраняют силу.

Предшествующие, а также последующие гомогенные (протекающие в объеме раствора) химические реакции очень распространены. Ими могут быть реакции дегидратации (когда в электрохимической реакции участвует только негидратированная форма вещества), протонизации (например, протонизация анионов органических кислот), разложения комплексных соединений (при осаждении металлов из растворов комплексных солей) и т. д.

Если скорость обмена химической реакции велика, то при прохождении тока равновесие между веществами A и Red сохраняется не только в объеме раствора, но и вблизи поверхно-

сти электрода. Поэтому изменение поверхностной концентрации вещества Red в результате электрохимической реакции вызывает соответствующее изменение равновесной концентрации вещества A и установление градиентов концентрации по обоим веществам. При анодном токе реагент Red подводится из объема раствора как непосредственно, так и в виде частиц вещества A, превращающихся вблизи поверхности в частицы Red. Потoki диффузии обоих веществ приводят к одному и тому же результату, и общий предельный диффузионный ток i_l складывается из двух составляющих $i_{l, \text{Red}}$ и $i_{l, A}$. При расчете поверхностной концентрации вещества Red в уравнение (4.17) необходимо подставить общий предельный ток обоих веществ.

Положение изменится, если скорость химической реакции не очень велика. В этом случае в приэлектродных слоях равновесие между веществами Red и A нарушится и скорость пополнения реагента Red за счет реакции (13.37) замедлится. Когда скорость очень мала, предельный ток приблизится к значению $i_{l, \text{Red}}$.

Рассмотрим случай, когда равновесная концентрация вещества Red и отсюда его предельный диффузионный ток из объема раствора малы. В этом случае реагирующие частицы Red поставляются в реакционную зону только в результате химической стадии. Если скорость электрохимической стадии достаточно велика и активационная поляризация мала, то общие закономерности реакции будут определяться особенностями именно химической стадии; на электроде будет наблюдаться концентрационная поляризация реакции, связанная не с замедленной диффузией вещества, а с замедленностью химической стадии. Предположим, что концентрации вещества A, а также компонентов реакции достаточно велики, так что они в результате химической реакции практически не меняются. Кроме того, будем считать, что реакция (13.37) протекает по законам реакций первого порядка по отношению к Red и A. Обозначим равновесную — объемную — концентрацию вещества Red через c_0 , а поверхностную и текущую концентрацию — через c_s и c (индекс Red ради упрощения уравнений указывать не будем).

При сделанных предположениях скорость химической стадии можно представить в виде

$$v_x = k_x c_A - k_{-x} c \quad (13.38)$$

или, используя параметр скорости обмена $v^\circ = k_x c_A = k_{-x} c_0$, в виде

$$v_x = v^\circ (1 - c/c_0) = k_{-x} (c_0 - c). \quad (13.39)$$

Каждая из образующихся в химической реакции частиц Red через какое-то (среднее) время t опять превращается в частицу A. Поэтому при анодном токе в электрохимической реакции участвуют только те частицы Red, которые за время своей жизни путем диффузии достигают поверхности электрода. Это возможно только для частиц, образующихся на близком расстоянии от поверхности, в пределах тонкого слоя электролита, называемого реакционным слоем. Обозначим толщину этого слоя δ_r . В результате электрохимической реакции концентрация вещества Red в реакционном слое меняется от значения c_0 на внешней границе до c_s вблизи самого электрода; внутри слоя возникает градиент концентрации и диффузионный поток к поверхности.

Особенность данной диффузионной задачи состоит в том, что вдоль всего пути диффузии вещество Red образуется в результате химической реакции, т. е. в объеме расположены источники вещества. Вследствие этого поток диффузии и градиент концентрации не постоянны, а нарастают (по модулю) по мере приближения к поверхности. Нарастание потока диффузии в слое толщиной dx $(dJ_d/dx)dx$ или $-D(d^2c/dx^2)dx$ должно равняться скорости химической реакции в этом слое $v_x dx$. Отсюда имеем

$$d^2c/dx^2 = -v_x/D = (k_{-x}/D)(c - c_0). \quad (13.40)$$

С учетом принятой системы знаков для скорости v это уравнение справедливо как для анодного, так и для катодного токов.

Для интегрирования дифференциального уравнения (13.40) по переменной x применим способ, использованный для интегрирования уравнения (12.36). Тогда получаем

$$(dc/dx)^2 = (k_{-x}/D)(c^2 - 2cc_0) + K. \quad (13.41)$$

На больших расстояниях от поверхности ($x \rightarrow \infty$) значение c стремится к c_0 , а значение (dc/dx) — к нулю. Отсюда определяют константу интегрирования: $K = (k_{-x}/D)c_0^2$. Окончательно имеем

$$dc/dx = \pm c_0 \sqrt{k_{-x}/D} (1 - c/c_0) \quad (13.42)$$

(знак плюс относится к анодному току, знак минус — к катодному).

Плотность тока определяется диффузионным потоком у самой поверхности ($x=0$), где концентрация вещества Red равна c_s

$$i = nFD (dc/dx)_{x=0} = \pm i_r (1 - c_s/c_0), \quad (13.43)$$

$$\text{де } i_r \equiv nFc_0 \sqrt{k_{-x}D}. \quad (13.44)$$

Это уравнение связывает плотность тока и поверхностную концентрацию. В рассматриваемом случае (отсутствие активационной поляризации) поляризация электрода по уравнению Нернста однозначно связана с изменением поверхностной концентрации

$$c_s/c_0 = \exp(-nF\Delta E/RT). \quad (13.45)$$

В результате получаем для поляризационной зависимости

$$i = \pm i_r [1 - \exp(-nF\Delta E/RT)]. \quad (13.46)$$

При значительной анодной поляризации ($\Delta E \gg 0$) ток стремится к значению i_r и затем с ростом поляризации больше не меняется. Таким образом, параметр i_r , определяемый уравнением (13.44), представляет собой предельный ток, обусловленный ограниченной скоростью гомогенной химической реакции и падением значения c_s до нуля — кинетический предельный ток.

При малых значениях $|\Delta E|$ можно в уравнении (13.46) ограничиться двумя членами разложения экспоненциального множителя в ряд; в результате

$$i = i_r (nF/RT) \Delta E = (n^2 F^2 / RT) c_0 \sqrt{k_{-x}D} \Delta E. \quad (13.47)$$

Таким образом, и здесь при малых поляризациях получается пропорциональность между плотностью тока и значением поляризации.

При значительной катодной поляризации ($\Delta E \ll 0$) уравнение (13.46) превращается в уравнение

$$i = -i_r \exp(-nF\Delta E/RT). \quad (13.48)$$

В данном случае получается обычная экспоненциальная зависимость, аналогичная уравнению (6.50).

Все эти уравнения отличаются от соответствующих уравнений для диффузионной поляризации только тем, что вместо объемной концентрации c_v в них фигурирует равновесная концентрация c_0 ; формально можно рассматривать диффузию как реакцию первого порядка — предельный поток диффузии пропорционален концентрации в первой степени.

Распределение концентрации в реакционном слое можно найти интегрированием уравнения (13.42)

$$c(x) = c_0 - (c_0 - c_s) \exp \left[- \sqrt{(k_{-x}/D)x} \right]. \quad (13.49)$$

По мере увеличения расстояния x концентрация асимптотически приближается к значению c_0 , т. е. реакционная зона не имеет четкой границы. Условно толщину δ_r определяют так же, как и толщину диффузионного слоя δ , т. е. по условию $c_0/\delta_r = (dc/dx)_{x=0}$ при нулевой поверхностной концентрации [ср. уравнение (4.48)]. Используя уравнение (13.41), находим

$$\delta_r = \sqrt{D/k_{-x}}. \quad (13.50)$$

Отсюда видно, что чем больше значение k_{-x} , тем меньше толщина реакционного слоя и тем легче частицы вступают в обратную химическую реакцию и ускользают от участия в электрохимической реакции. Но вместе с тем из-за увеличения градиента концентрации поток к поверхности и плотность тока все же увеличиваются.

Возникновение кинетического предельного тока — характерная особенность электрохимической реакции с предшествующей химической стадией. В отличие от предельного тока диффузии, этот предельный ток не зависит от интенсивности перемешивания электролита. Таким образом, исследование влияния перемешивания позволяет четко решить вопрос о природе предельного тока, возникающего в электрохимической системе.

13.6. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСЧИКАМИ

Один из видов многостадийных электрохимических реакций, включающих химические стадии, — реакции с переносчиками (медиаторами).

Часто растворенные окислители электрохимически неактивны: на платиновом или других нерасходуемых электродах не устанавливается значение равновесного редокс-потенциала; даже при значительной катодной поляризации электрода реакция восстановления либо вовсе не протекает, либо протекает с очень малой скоростью. Вместе с тем эти же вещества легко восстанавливаются химически при воздействии других веществ с восстановительными свойствами. Это означает, что заторможена электрохимическая стадия перехода электронов на реагирующую частицу от электрода, но не заторможены химические стадии перехода электронов или атомов водорода от других частиц. То же самое относится и к реакциям окисления некоторых растворенных восстановителей — во многих случаях эти реакции протекают только при воздействии окислителей, но не при анодной поляризации электрода. Подобное поведение наблюдается, прежде всего, в системах с органическими реагентами, реже — с неорганическими.

В системах такого типа можно реализовать или существенно ускорить электрохимические реакции путем добавления в раствор небольшого количества компонентов другой редокс-системы, например ионов церия. Эти компоненты действуют в качестве вспомогательных промежуточных окислителей для основных реагентов, т. е. в качестве переносчиков электронов или атомов водорода. После израсходования они регенерируются на электроде.

Примером окислительной реакции с переносчиками служит реакция окисления суспензии антрацена в серной кислоте в присутствии солей церия. В объеме раствора ионы Ce^{4+} химически окисляют антрацен в антрахинон. Затем образующиеся ионы Ce^{3+} на аноде вновь окисляются до Ce^{4+} . Таким образом, общий результат электрохимической реакции — окисление антрацена, хотя в собственно электрохимической стадии участвуют только ионы церия, а не антрацен. Поскольку ионы церия непрерывно регенерируются, незначительного количества этих ионов достаточно для превращения больших количеств антрацена.

Подобным же образом ионы хрома Cr^{2+} восстанавливают в растворе ацетилен в этилен и потом регенерируются на катоде из образовавшихся ионов Cr^{3+} . На платиновом электроде, погруженном в раствор ионов AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} , равновесный потенциал данной редокс-системы не устанавливается. После добавления небольшого количества иода и иодид-ионов в результате ионной реакции возникает равновесие двух редокс-систем, причем соотношения концентраций ионов AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} , находящихся в избытке, практически не изменяются. Иодидная система способствует установлению на электроде общего равновесного потенциала, который практически совпадает с термодинамическим потенциалом исходной арсенатной системы.

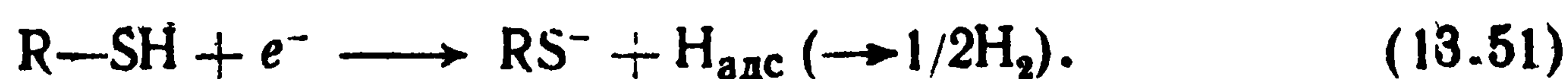
В качестве промежуточных редокс-систем чаще всего применяют неорганические системы типа Br_2/Br^- , $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и аналогичные, которые отличаются большой электрохимической активностью. В отдельных случаях используют также органические редокс-системы, например, систему хинон/гидрохинон.

Промежуточные редокс-системы могут образоваться и без добавления специальных реагентов. При электрохимическом восстановлении этилена на платине первично по электрохимической катодной реакции (12.10) на поверхности электрода образуется слой адсорбированных атомов водорода. Эти атомы химически восстанавливают молекулы этилена. Израсходованные атомы водорода непрерывно катодно регенерируются, и реакция продолжается. Аналогичным образом реакция анодного окисления метанола на поверхности платины протекает через химическое взаимодействие адсорбированных частиц метанола с электрохимически генерируемыми по реакции (12.57) группами —ОН на поверхности электрода. В этих двух примерах, в отличие от предыдущих, химическая реакция протекает не в объеме раствора, а на поверхности электрода. Общим для всех этих реакций является то, что непосредственный восстановитель или окислитель генерируется или регенерируется в ходе реакции.

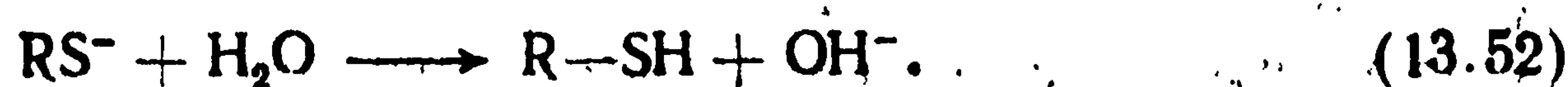
Раньше широкое распространение имело представление о том, что любая реакция электрохимического восстановления неорганических или органических веществ связана с первичным электрохимическим образованием особенной, активной

формы водорода «в момент выделения» (*in status nascenti*) и последующим химическим взаимодействием этого водорода с субстратом. Однако для многих реакций восстановления доказан механизм прямого перехода электронов от электрода к субстрату. Только в отдельных случаях, для электродов, хорошо адсорбирующих водород, возможен упомянутый механизм с промежуточным образованием атомного водорода.

В других случаях, наоборот, некоторые вещества действуют как переносчики протонов для реакции катодного выделения водорода. Так, в присутствии органических соединений, содержащих —SH-группу, эта реакция на ртутном электроде сильно ускоряется — так называемый процесс каталитического выделения водорода на ртути. Это ускорение вызвано катодным восстановлением —SH групп с одновременным выделением водорода



Продукт этой стадии RS^- регенерируется путем химического взаимодействия с основными донорами протонов — молекулами H_2O или ионами H_3O^+



Таким образом, система RSH/RS^- действует как переносчик водорода.

13.7. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ

При прохождении тока на поверхности электродов часто одновременно протекают несколько различных по природе электрохимических реакций. Например, при катодной поляризации электрода в растворе смеси солей свинца и олова одновременно разряжаются как ионы свинца, так и ионы олова; из кислого раствора соли цинка осаждается цинк и одновременно выделяется водород. При анодной поляризации нерасходуемого электрода в хлоридсодержащем растворе по параллельным реакциям выделяются кислород и хлор.

Одновременное протекание на электроде разных реакций — катодных и анодных — возможно и в отсутствие внешнего тока. В разд. 2.5.1 был приведен пример железного электрода в растворе $\text{HCl} + \text{FeCl}_2$, на котором одновременно протекают реакции анодного растворения железа (2.24) и катодного выделения водорода (2.25) — реакции «саморастворения» железа, не связанные с внешним током.

Общий (внешний) ток, проходящий через электрод, равен алгебраической сумме парциальных токов всех реакций

$$i = \sum i_m \quad (13.53)$$

[через i_m здесь обозначены токи как прямых (\overrightarrow{i}), так обратных (\overleftarrow{i}) реакций]. В частности, если общий ток равен нулю, $\sum i_m = 0$.

Для количественной характеристики параллельных реакций полезен параметр «выход по току» g_n — отношение парциального тока i_n , идущего на данную реакцию n , к общему току:

$$g_n = i_n/i = i_n / \sum i_m; \quad (13.54)$$

чаще всего этот параметр относят к целевой (полезной) реакции.

При одновременном протекании нескольких реакций действует принцип независимости электрохимических реакций; каждая реакция протекает по своим количественным закономерностям независимо от других реакций. При заданном потенциале скорости разных реакций между собой никак не связаны; при заданном токе они связаны только соотношением (13.53). Это не означает, что реакции совершенно не влияют друг на друга. В результате одной из них могут измениться внешние условия для других реакций, например, значения рН раствора или температуры, количество адсорбированных примесей на электроде и т. д. Однако вид кинетического уравнения каждой реакции при этом не изменяется. Принцип независимости электрохимических реакций является довольно общим и нарушается редко (пример такого нарушения мы обсудим в разд. 18.5.1).

Все сказанное здесь распространяется и на случай одной и той же реакции, протекающей по нескольким параллельным маршрутам. В результате принципа независимости для такой реакции понятие лимитирующей стадии общей реакции теряет смысл.

Рассмотрим более подробно упомянутый пример анодного растворения металлического электрода с одновременным выделением водорода. Такой процесс возможен, если равновесный потенциал реакции ионизации/осаждения металла (индекс 1) отрицательнее потенциала для водородной реакции (индекс 2). В общем случае, если значения этих равновесных потенциалов близки, необходимо учитывать как прямые (\vec{i}_1, \vec{i}_2), так и обратные ($\overleftarrow{i}_1, \overleftarrow{i}_2$) парциальные реакции. Эффективная скорость растворения металла i^1 равна $\vec{i}_1 - |\overleftarrow{i}_1|$, а эффективная скорость катодного выделения водорода $|i_2|$ составляет $|\overleftarrow{i}_2| - \vec{i}_2$. В отсутствие тока, согласно уравнению (13.53), скорости этих двух реакций, равны, т. е. анодные превращения в одной реакции по зарядам компенсируются катодными превращениями во второй. Реакции такого типа, вынужденно протекающие с одинаковой скоростью, называют сопряженными реакциями. Скорость сопряженных реакций $i_c = i_1 = |i_2|$ называют скоростью (током) саморастворения металла.

На рис. 13.2 представлены анодные и катодные поляризационные кривые для парциальных токов растворения и осаждения металла и ионизации и выделения водорода, а также кривые для суммарного тока реакций с участием металла i_1 и с

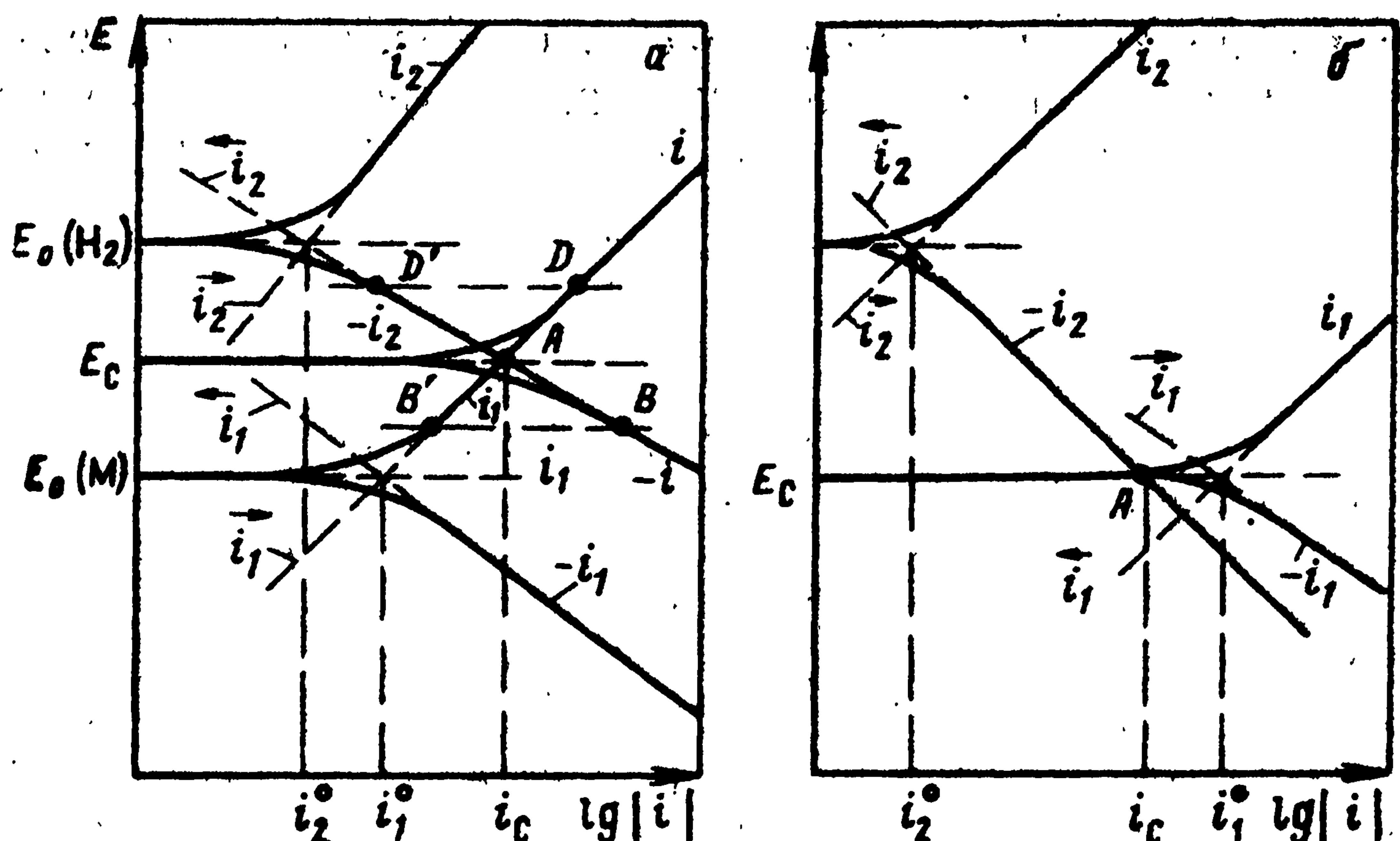


Рис. 13.2. Поляризационные кривые для парциальных токов реакций с участием металла и водорода и для суммарного тока

участием водорода i_2 . Ток саморастворения i_c определяется, очевидно, точкой пересечения A этих суммарных кривых.

Значение бестокового (стационарного) потенциала электрода E_c зависит от соотношения токов обмена двух реакций, а также от наклона поляризационных кривых. В случае близких значений токов обмена и наклонов бестоковый потенциал занимает промежуточное положение между двумя равновесными потенциалами — «компромиссный потенциал» (рис. 13.2, а). Если же для одной из реакций ток обмена значительно больше, чем для другой, то бестоковый потенциал практически совпадает с равновесным потенциалом данной реакции (рис. 12.2, б).

Сравнительно простое аналитическое выражение, связывающее ток i_c и потенциал E_c с кинетическими параметрами реакций можно получить, когда токи обмена реакций сравнимы, а равновесные потенциалы обеих реакций сильно различаются. В этом случае в области бестокового потенциала можно пренебрегать токами осаждения металла (\overleftarrow{i}_1) и ионизации водорода (\overrightarrow{i}_2). Следовательно, при $E = E_c$ имеем $i_c = \overrightarrow{i}_1 = |\overleftarrow{i}_2|$. Подставляя сюда кинетические уравнения типа (6.10), получаем

$$i_c = 2Fk_1 \exp(\beta_1 FE_c/RT) = 2Fk_{-2}c_{H^+} \exp(-\beta_{-2} FE_c/RT). \quad (13.55)$$

Решая это уравнение, находим выражение для стационарного потенциала E_c :

$$E_c = [RT/(\beta_{-2} + \beta_1) F] \ln(k_{-2}c_{H^+}/k_1) \quad (13.56)$$

Для того чтобы найти окончательное выражение для i_c , подставим данное значение E_c в уравнение (13.55)

$$i_c = 2Fk_1^{\beta_{-2}/(\beta_{-2} + \beta_1)} (k_{-2}c_{H^+})^{\beta_1/(\beta_{-2} + \beta_1)}. \quad (13.57)$$

В случае более сложных видов поляризационных зависимостей, в частности, при наложении концентрационной поляризации, значения E_c и i_c лучше определять не аналитически, а графически.

Если поляризовать такой полифункциональный электрод, то внешний ток i будет равен $i_1 - |i_2|$. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону возрастает скорость катодного выделения водорода (рис. 13.2, точка B) и уменьшается скорость анодного растворения металла (точка B'). Последний эффект называют катодной защитой металла. При потенциале отрицательнее равновесного потенциала металла растворение полностью прекращается. Если сдвигать потенциал в положительную сторону, то скорость анодного растворения увеличится (точка D). Вместе с тем снижается скорость катодного выделения водорода (точка D') и скорость саморастворения металла (доля анодного растворения, связанная не с внешним током, а с выделением водорода). Это явление принято называть дифференц-эффектом (разностным эффектом).

Глава 14

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ РЕАКЦИЙ

14.1. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

14.1.1. Химические реакции

Константы скорости k_m большинства реакций увеличиваются с ростом температуры. Количественно эта зависимость описывается уравнением А. Аррениуса (1889 г.)

$$k_m = B_m \exp(-A_m/RT), \quad (14.1)$$

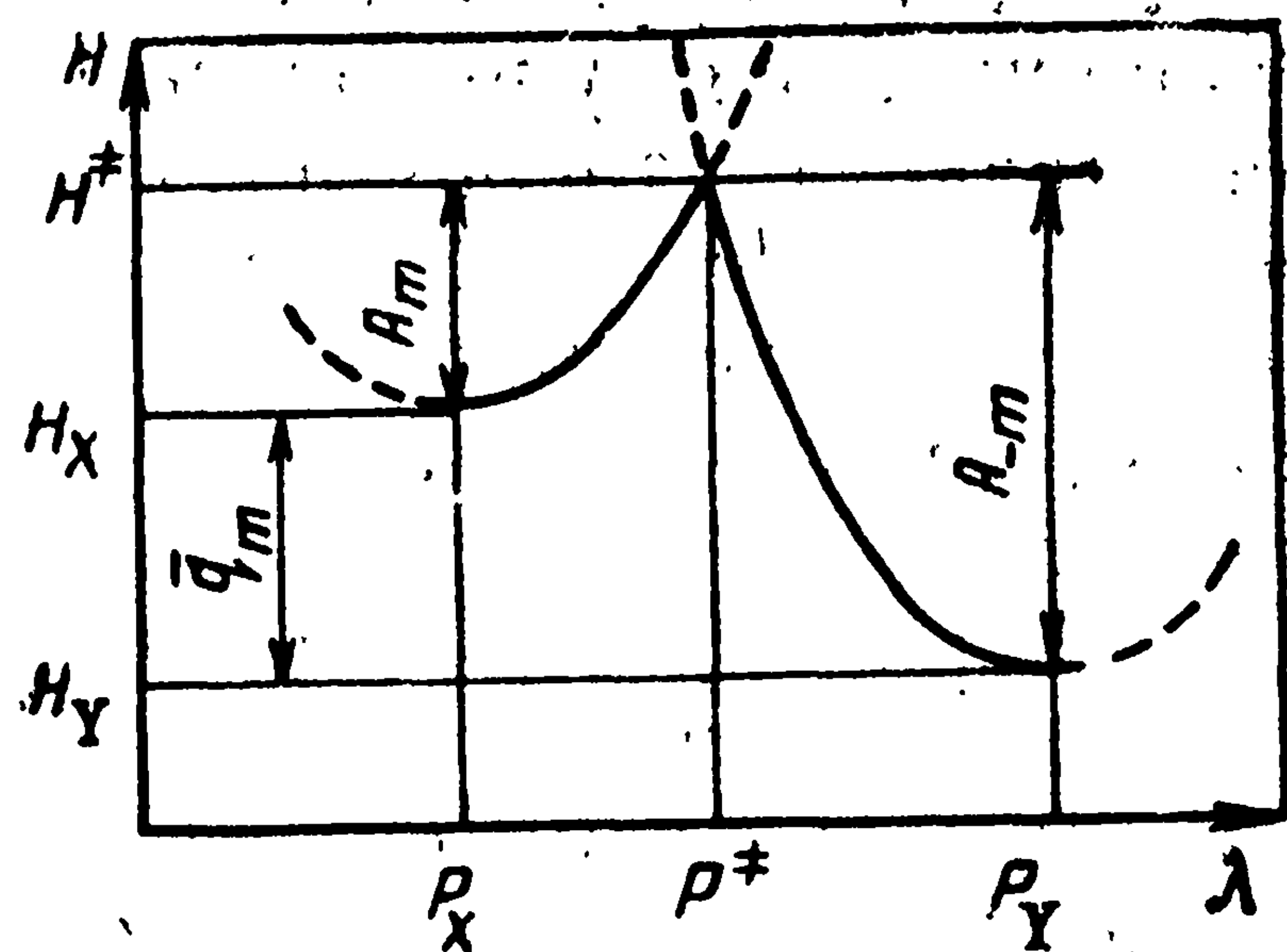
где B_m (предэкспоненциальный фактор) и A_m (энергия активации) — эмпирические параметры для реакции m .

Если опытные данные изобразить в координатах $\ln k_m - T^{-1}$, то они располагаются на прямой, по наклону которой можно определить значение A_m и отсюда значение B_m . Значение A_m можно также определить из производной уравнения (14.1)

$$A_m = RT^2 (d \ln k_m / dT). \quad (14.2)$$

Для интерпретации понятия энергии активации часто пользуются потенциальными кривыми (рис. 14.1). По оси ординат для реакции $X \rightarrow Y$ откладывают потенциальную энергию (энтальпию) системы реагирующих частиц, а по оси абсцисс — условный путь реакции λ , т. е. совокупность всех промежуточных состояний. В исходном состоянии (точка P_x) система устойчива и энтальпия H_x минимальна. В первой стадии реакции происходит некоторое изменение (активация) системы, например, растяжение химических связей, требующее затраты дополнительной энергии. Соответственно возрастает потенциальная энергия системы. Взаимодействие активированных частиц между собой с образованием новых химических связей сопровож-

Рис. 14.1. Потенциальные кривые реагентов и продуктов при химической реакции



дается выделением энергии. Поэтому потенциальная энергия, проходя через максимум, снижается до нового равновесного минимального значения для продуктов реакции (точка P_Y). Максимум кривой — точку P^* — можно рассматривать как точку пересечения двух парциальных кривых (обозначенных пунктиром), относящихся соответственно к реагентам X и к продуктам Y . Состояние системы в максимуме называют переходным, или активированным, состоянием («активированным комплексом») и значение энтальпии в этой точке обозначают H^* . Разность $\Delta H_m^* \equiv H^* - H_X$ — высота энергетического барьера — и есть энергия (энтальпия) активации прямой реакции A_m . Для обратной реакции $Y \rightarrow X$ энергия активации A_{-m} равна $\Delta H_{-m}^* \equiv H^* - H_Y$.

Общий энергетический эффект реакции $q_m = -\Delta H_m \equiv H_X - H_Y$. Если прямая и обратная реакции проходят через одно и то же переходное состояние, то, очевидно,

$$A_{-m} - A_m = \bar{q}_m = -\bar{q}_{-m}. \quad (14.3)$$

т. е. энергии активации прямой и обратной реакций связаны между собой термодинамическим параметром q_m .

Если при построении потенциальных кривых использовать не энтальпию, а энергию Гиббса, получим соответственно энергию Гиббса активации ΔG^* . Разность значений этого параметра для прямой и обратной реакции равна максимальной работе реакции $\bar{w}^0 \equiv -\Delta G_m$. Данные об энтальпии более доступны, чем об энергии Гиббса, поэтому потенциальные кривые обычно строят с использованием энтальпии.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций (Г. Эйринг, С. Глесстон, К. Лейдлер, 1935—1940 гг.), константа скорости реакции определяется выражением

$$k_m = \kappa_m (kT/h) \exp(-\Delta G_m^*/RT), \quad (14.4)$$

где $k (\equiv R/N_A)$ — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; κ_m — безразмерный трансмиссионный коэффициент ($\kappa_m \leq 1$).

Это выражение соответствует уравнению Аррениуса (14.1) и дает принципиальную возможность расчета предэкспоненциального фактора B (правда, расчет значения κ_m связан с трудностями). Оно показывает, также что в уравнении Аррениуса правильнее применять параметр ΔG_m^* , а не ΔH_m^* . Так как $\Delta G_m^* = \Delta H_m^* - T\Delta S_m^*$, то при использовании в этом уравнении значения энтальпии активации предэкспоненциальный фактор содержит еще множитель $\exp(\Delta S_m^*/R)$, отражающий энтропию образования переходного состояния.

В 1922 г. Я. Бренстед установил важную опытную закономерность для протолитических (а позже и для других) реакций. Он показал, что для ряда однотипных реакций константы

скорости k_m и константы равновесия K_m связаны простой зависимостью

$$k_m = \gamma_n K_m^{\alpha_n}, \quad (14.5)$$

где γ_n и α_n — константы, причем $0 < \alpha_n < 1$ (здесь индекс n относится к типу реакции, а не к конкретной реакции, т. е. значения γ_n и α_n постоянны для всего ряда однотипных реакций m).

Если при переходе от одной реакции к другой максимальная работа увеличивается на некоторое значение $\delta \bar{w}_m^\circ (\equiv -\delta \Delta G_m^\circ)$, то, как вытекает из соотношения Бренстеда [с учетом уравнения Аррениуса и известной зависимости между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса реакции $K_m = \exp(-\Delta G_m^\circ/RT)$], энергия активации снижается на дробную долю

$$\delta A_m = -\alpha_n \delta \bar{w}_m^\circ. \quad (14.6)$$

Согласно уравнению (14.3), при этом одновременно увеличивается энергия активации обратной реакции

$$\delta A_{-m} = \alpha_{-n} \delta \bar{w}_m^\circ, \quad (14.7)$$

где между коэффициентами переноса α_n и α_{-n} существует связь

$$\alpha_n + \alpha_{-n} = 1. \quad (14.8)$$

Эти зависимости также можно интерпретировать с помощью потенциальных кривых (рис. 14.2). Если реакции однотипны, то на диаграммах условный путь реакции и форма потенциальных кривых примерно одинаковы. Указанному увеличению максимальной работы соответствует взаимное смещение кривых по вертикали, например, смещение кривой 1 для исходных реагентов вверх на значение $\delta \bar{w}_m^\circ$ до положения кривой 2. Как видно, при этом высота энергетического барьера прямой реакции действительно уменьшается на определенную долю α_n от значения общего смещения кривой. Для обратной реакции энергия активации, в согласии с уравнениями (14.7) и (14.8), увеличивается на долю $\alpha_{-n} = 1 - \alpha_n$. Значения этих коэффициентов связаны с наклонами ($\operatorname{tg} \gamma_i$) потенциальных кривых реагентов X и продуктов Y вблизи точки их пересечения:

$$\alpha_n = \operatorname{tg} \gamma_X / (\operatorname{tg} \gamma_X + \operatorname{tg} \gamma_Y). \quad (14.9)$$

Если потенциальные кривые для продукта и реагента симметричны и имеют одинаковый наклон, то $\alpha_n = \alpha_{-n} = 0.5$.

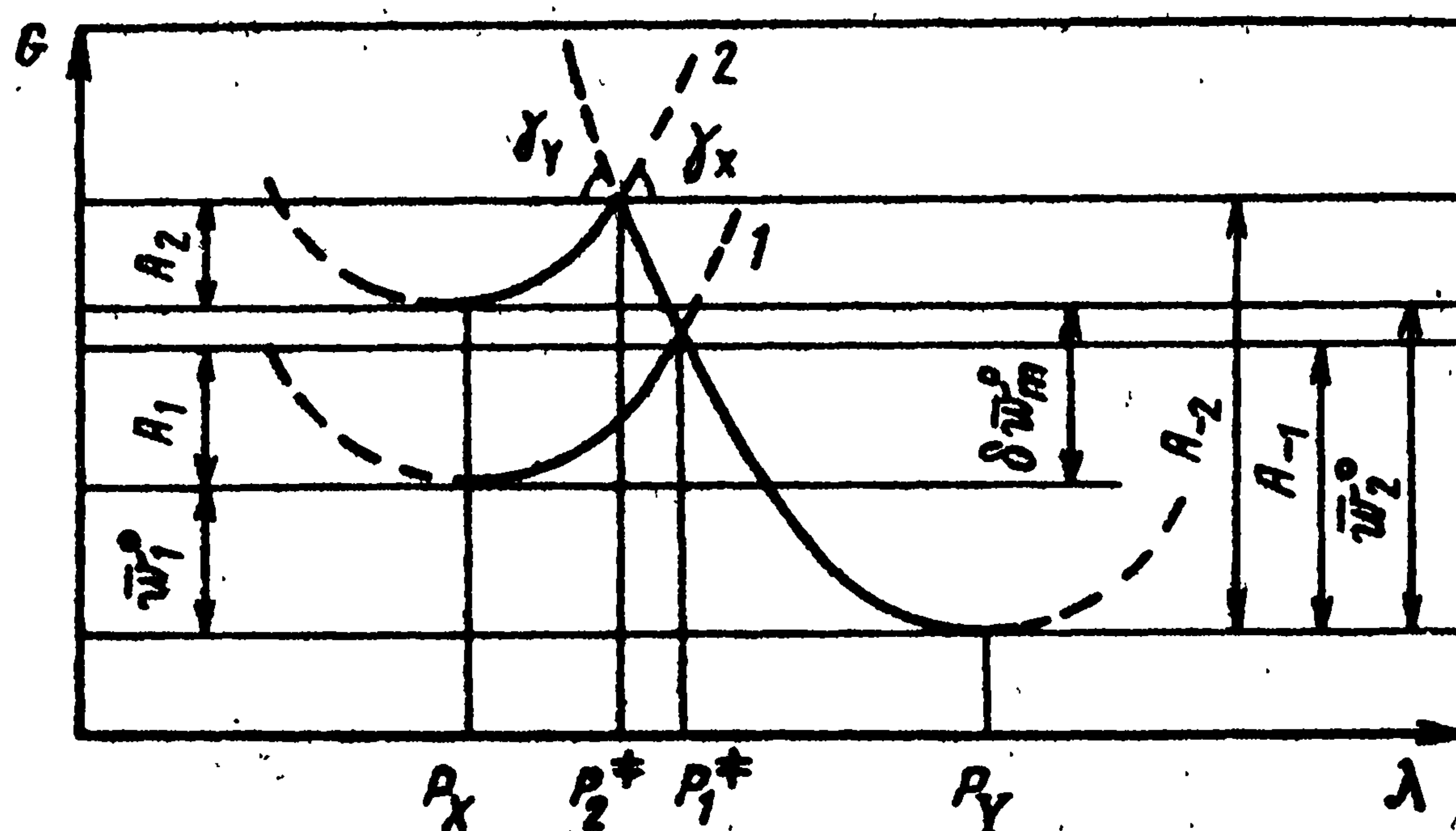


Рис. 14.2. Потенциальные кривые для двух однотипных реакций

14.1.2. Электрохимические реакции

Согласно уравнению (14.2), энергия активации определяется из зависимости константы скорости реакции от температуры. Так как общая константа скорости электрохимической реакции k_m зависит еще и от потенциала, ее необходимо измерять при постоянном значении гальвани-потенциала электрода. Вместе с тем, как указано в разд. 3.6, температурный коэффициент гальвани-потенциала нельзя определить, поэтому нет условий для сохранения постоянства этого потенциала при изменении температуры, и истинная энергия активации электрохимической реакции, а также истинное значение фактора B_m не могут быть измерены.

На основании этого по предложению М. И. Темкина (1948 г.) в электрохимии пользуются другим условным параметром — реальной энергией активации W_m , которая описывается уравнением (14.2) не при постоянном потенциале, а при постоянной поляризации электрода. Такие условия измерения можно легко реализовать (бестоковый и рабочий электрод находятся при одной и той же температуре), и реальную энергию активации можно измерить.

Как показывает более подробный анализ, значения идеальной и реальной энергий активации связаны между собой зависимостью

$$W_m = A_m \pm \alpha_m T \Delta S_m = A_m - (\pm \alpha_m \bar{q}_{\text{скр},m}), \quad (14.10)$$

где ΔS_m — изменение энтропии; $\bar{q}_{\text{скр},m}$ — скрытая теплота электродного процесса — параметры, недоступные измерению [знак (+) для анодной реакции, знак (—) — для катодной].

В уравнении Аррениуса реальная энергия активации сочетается с реальным (поддающимся измерению) предэкспоненциальным фактором. Согласно уравнениям (14.1) и (14.10), этот фактор отличается от истинного фактора на энтропийный множитель $\exp(\pm \alpha_m \Delta S_m / R)$.

В ходе элементарного акта электрохимической реакции через границу электрод/электролит проходят заряженные частицы и общая зарядность частиц в электролите изменяется на $\pm n$ [см. уравнение (1.39)]. Поэтому в выражение для общей энергии Гиббса реакции входит слагаемое, выражающее изменение электростатической энергии $\pm n F \varphi_g$ или (с точностью до постоянного слагаемого) $\pm n F E$

$$\bar{w}_m^\circ \equiv -\Delta G_m^\circ = -(\Delta G_0^\circ)_m \pm n F E, \quad (14.11)$$

где $(\Delta G_0^\circ)_m$ от потенциала не зависит; знак (+) относится к анодной реакции).

В 1932 г. А. Н. Фрумкин указал на то, что электрохимическую реакцию при различных потенциалах можно рассматривать как идеальный набор однотипных химических реакций; он предложил использовать соотношение Бренстеда для объяснения зависимости скорости электрохимической реакции от потенциала. На основании уравнений (14.6) и (14.11) зависимость для энергии активации принимает вид

$$A_m = A_m^\circ - (\pm \alpha_m n F E), \quad (14.12)$$

где A_m° — энергия активации при потенциале электрода сравнения ($E=0$).

Подставляя (14.12) в уравнение Аррениуса и используя для электрохимических реакций обозначение $\beta_m \equiv n \alpha_m$, получаем хорошо известную зависимость константы скорости электрохи-

мической реакции k_m от потенциала:

$$k_m = k_m \exp(\pm \beta_m FE/RT), \quad (14.13)$$

где независимая от потенциала (но зависящая от электрода сравнения) константа k_m , кроме предэкспоненциального фактора B_m , включает еще множитель $\exp[-A_m^\circ/RT]$.

На диаграмме потенциальных кривых для анодной реакции сдвигу потенциала в положительную сторону на значение δE соответствует смещение кривой для реагентов вверх на значение $nF\delta E$ относительно кривой для продуктов (или такое же смещение кривой для продуктов вниз). Аналогичное смещение имеет место для катодной реакции при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. В обоих случаях энергия активации этих реакций снижается и реакции ускоряются. Впервые такие диаграммы потенциальных кривых для электрохимической реакции катодного выделения водорода использовали в 1935 г. Дж. Хориучи и М. Поляни.

Таким образом, широко применяемые кинетические уравнения типа (6.6) для электрохимических реакций получают некоторое физическое обоснование. Однако теоретически рассчитать значения A_m° и B_m можно только с привлечением квантово-механических представлений.

14.1.3. Природа активированного состояния

Раньше считали, что основной причиной возникновения активированного переходного состояния с повышенной энергией является растяжение химических связей. Так, в модели Хориучи и Поляни принималось, что при катодном выделении водорода начальной стадией процесса является растяжение связи $H^+ - H_2O$, т. е. «вырывание» протона из иона гидроксония и приближение его к поверхности электрода; при этом потенциальная энергия системы увеличивается. На некотором расстоянии протон разряжается, т. е. к нему переходит электрон и протон превращается в атом водорода. Далее под влиянием образующейся химической связи атома с материалом электрода, атом водорода приближается к поверхности (до равновесного расстояния) и потенциальная энергия опять снижается.

Такая картина, несомненно, имеет место при реакциях с участием сложных молекул, претерпевающих значительные структурные изменения. Однако по современным представлениям основная природа активированного состояния другая. Собственно акт переноса заряженной частицы (электрона, протона) носит квантово-механический характер и происходит путем их быстрого туннелирования несколько ниже максимума потенциального барьера. Условием осуществления такого переноса является равенство потенциальной энергии в начальном и конечном состояниях стадии переноса. Для этого энергия исходной системы должна быть повышена до требуемого для туннелирования уровня. Поскольку в реакции участвуют заряженные частицы, энергия их определяется взаимодействием с полярными молекулами растворителя. При определенных ориентациях этих молекул энергия взаимодействия становится выше среднего уровня. Из-за теплового движения молекул растворителя и возникающих при этом флуктуаций, в каждый момент времени имеется определенное количество частиц с требуемой ориентацией и с требуемой энергией. После переноса заряда исходная ориентация молекул растворителя восстанавливается. Таким образом, основная причина возникновения активированного состояния — необходимость реорганизации

тереориентации) полярных молекул растворителя. Скорость реакции зависит от вероятности появления таких частиц с благоприятной ориентацией молекул растворителя.

14.1.4. Безактивационные и безбарьерные реакции

Зависимость (14.13) не может сохраниться во всей области потенциалов. Для анодной реакции при сильном сдвиге потенциала в положительную сторону (или для катодной реакции — в отрицательную) должен достигаться потенциал E_{0a} (безактивационный), при котором значение A_m становится равным нулю. На диаграмме потенциальных кривых (рис. 14.3) потенциалу E_{0a} соответствует кривая 3; переход от минимума кривой 3 на кривую 4 уже не связан с преодолением энергетического барьера. Далее энергия активации (которая не может быть отрицательной) перестает зависеть от потенциала, что соответствует значению $\beta_m = 0$; константа скорости k_m в этой области тока не будет зависеть от потенциала и ток достигнет некоторого предельного значения (участок CD на рис. 14.4). Реакцию, протекающую в таких условиях, называют безактивационной реакцией.

Как показал Л. И. Кришталик в 1960 г., в противоположной области потенциалов возможен другой предельный случай (кривые 2 и 4 на рис. 14.3), когда при потенциале E_{0c} на кривой изменения потенциальной энергии в ходе реакции исчезает ниспадающая часть. Начиная с этого потенциала, энергия активации будет равной общему изменению энергии в ходе реакции, т. е. достигается значение $\beta_m = 1$. Наклон поляризационных кривых в координатах $E - \ln i$ изменится от $RT/\beta_m F$ до RT/F , т. е. значение тафелевского коэффициента b' уменьшится от 0,12 до 0,06 В (участок AB на рис. 14.4). Такие реакции называют безбарьерными. Из рис. 14.3 видно, что безактивационной области прямой реакции соответствует безбарьерная область обратной реакции, и наоборот.

Безактивационные и безбарьерные области могут быть реализованы далеко не для всех реакций. Часто значения E_{0a} и E_{0c} лежат в таких областях потенциала, где измерения невозможны или крайне затруднены (например, из-за протекания параллельных реакций). Переход в безбарьерную область был экспериментально доказан для реакций катодного выделения

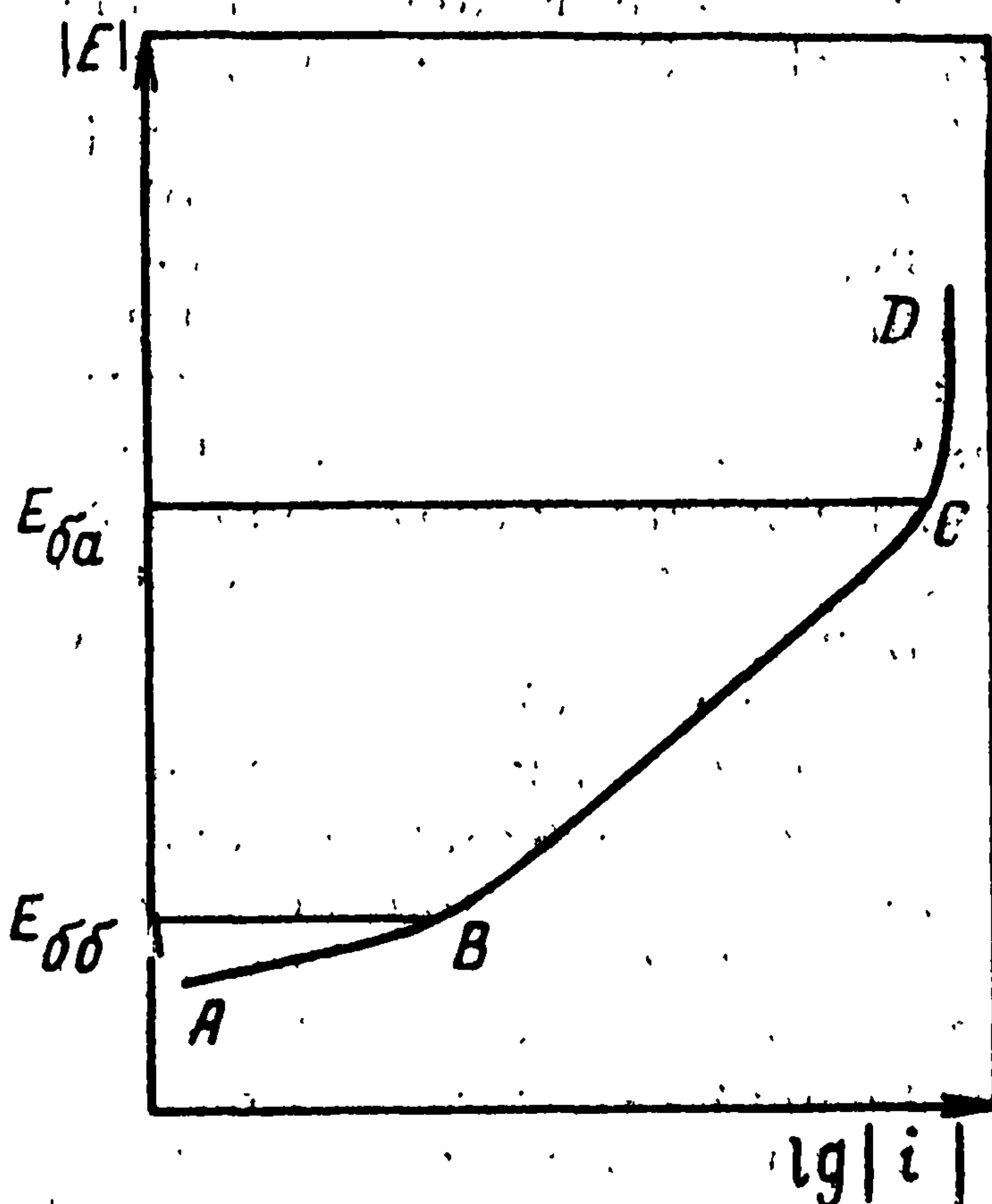
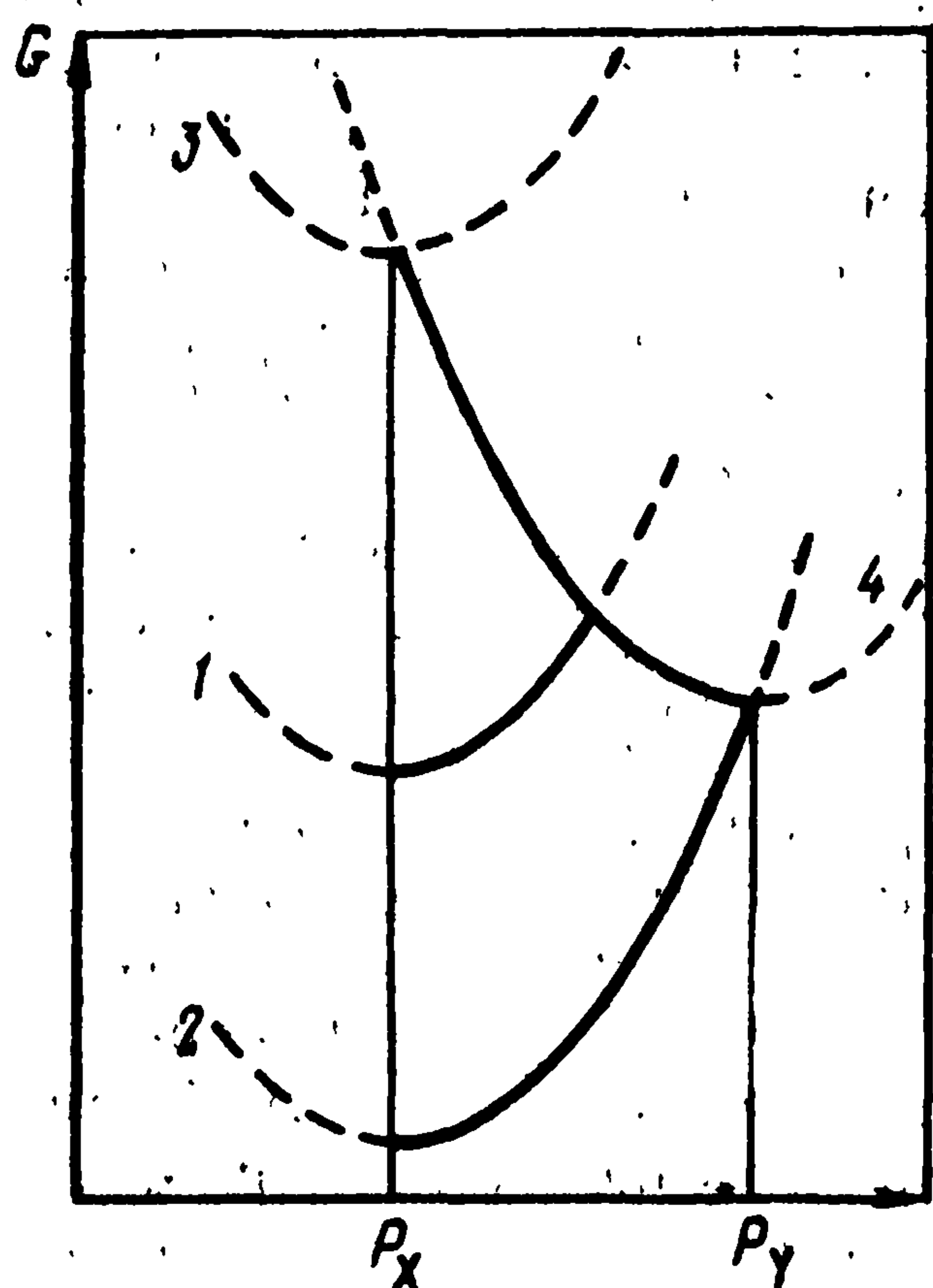


Рис. 14.3. Схема потенциальных кривых реагентов для нормальной (1), безбарьерной (2) и безактивационной (3) реакции; для продуктов реакции (4)

Рис. 14.4. Схема поляризационной кривой с безбарьерной (участок AB) и безактивационной (участок CD) областями

водорода и анодного выделения хлора на определенных электродах. Пока еще нет четких экспериментальных доказательств появления предельных токов в результате безактивационной реакции.

14.2. ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КИНЕТИКУ

В кинетических уравнениях типа (6.8) фигурируют концентрации реагирующих компонентов $c_{V,j}$ в объеме раствора, а также гальвани-потенциал между электродом и объемом раствора, входящий в качестве слагаемого в значение электродного потенциала E . Между тем в реакции участвуют частицы, находящиеся не в объеме раствора, а на близком расстоянии от поверхности электрода — вблизи внешней плоскости Гельмгольца в отсутствие или вблизи внутренней плоскости Гельмгольца при наличии специфической адсорбции. В этих зонах как концентрации частиц, так и потенциал отличаются от значений в объеме раствора. А. Н. Фрумкин в 1933 г. впервые указал, что по этой причине кинетика электрохимических реакций в сильной степени должна зависеть от строения д.э.с. на поверхности электрода.

Обозначим потенциал в точке, где находилась реагирующая частица до реакции или где находится только что образовавшаяся в результате реакции частица продукта через ψ' . Этот потенциал (который мы отнесем к потенциалу в объеме раствора) близок к потенциалу ψ_2 или соответственно ψ_1 . Наличие этого потенциала приводит к двум эффектам, сказывающимся на скорости электрохимической реакции.

Первый эффект — изменение концентрации заряженных реагирующих частиц в зоне реакции; это изменение определяется уравнением распределения Л. Больцмана:

$$c_{S,j} = c_{V,j} \exp(-z_j F \psi' / RT). \quad (14.14)$$

В зависимости от знака параметров z_j и ψ' концентрация в реакционной зоне может быть как больше, так и меньше объемной концентрации. Концентрация незаряженных частиц не изменяется.

Второй эффект — изменение эффективной разности потенциалов, влияющей на скорость реакции. По физическому смыслу на энергию активации реакции должен действовать не весь гальвани-потенциал границы раздела ϕ_g , а разность потенциалов $(\phi_g - \psi')$ между электродом и реакционной зоной. Так как гальвани-потенциал является одной из составных частей электродного потенциала E , в уравнение (14.13) вместо E должно входить значение $(E - \psi')$

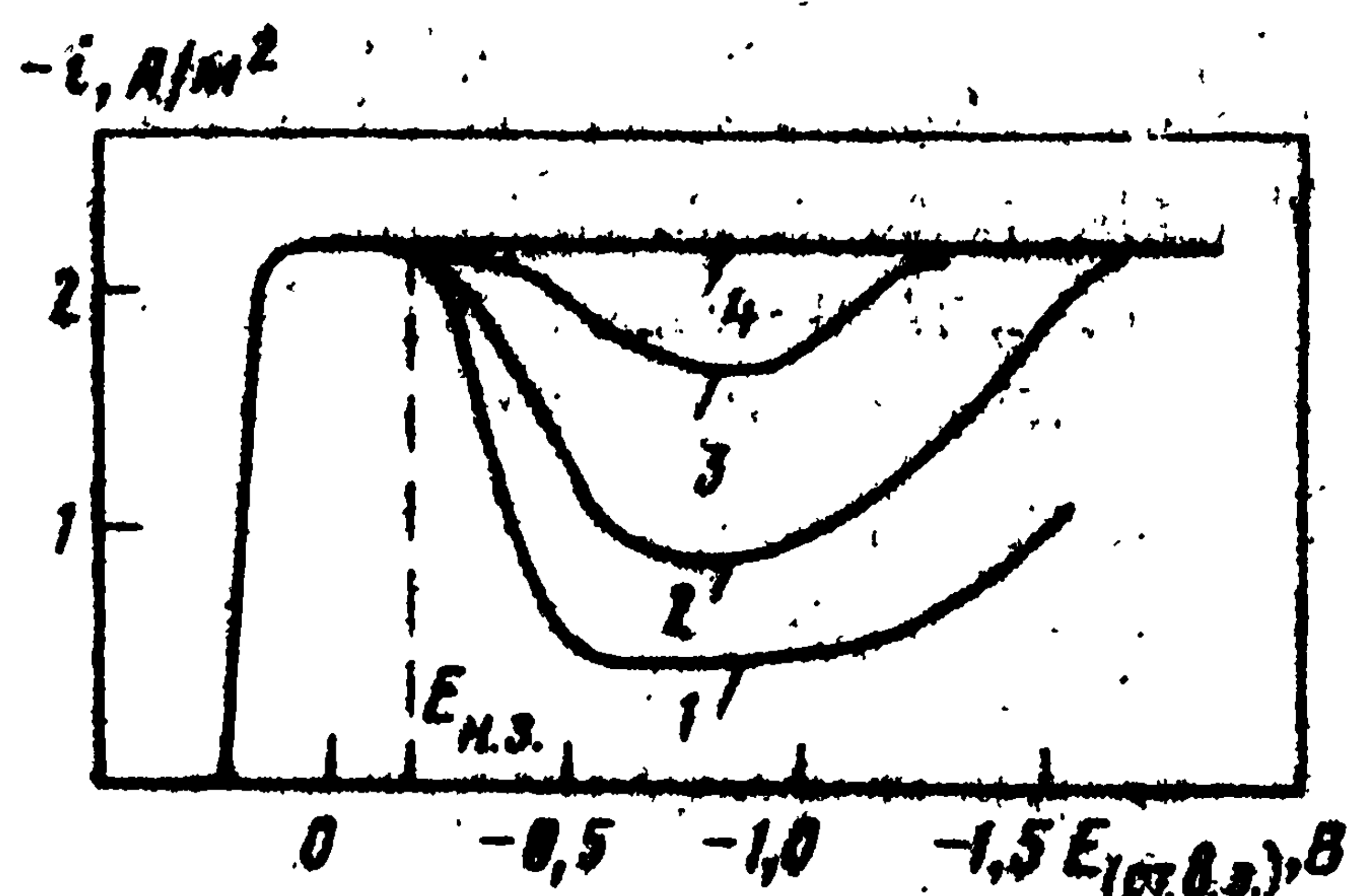
$$h_m = k_m \exp[\pm \beta_m F (E - \psi') / RT]. \quad (14.15)$$

Подставляя эти значения $c_{S,j}$ и h_m в кинетическое уравнение (6.10) для простой реакции первого порядка, находим

$$i = \pm n F k_m c_{V,j} \exp[-(z_j \pm \beta_m) F \psi' / RT] \exp(\pm \beta_m F E / RT) \quad (14.16)$$

[знак (+) для анодной реакции].

Рис. 14.5. Поляризационная кривая восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся амальгмированном электроде из растворов $5 \cdot 10^{-4} M$ $Na_2S_2O_8$ в присутствии Na_2SO_4 разной концентрации: 1 — 0; 2 — 0,004; 3 — 0,05; 4 — 0,5 M



Первый экспоненциальный множитель выражает влияние строения д.э.с. на скорость реакции (так называемый ψ' -эффект). Рассмотрим два примера. Первый, когда протекает катодная реакция выделения водорода в результате разряда ионов H_3O^+ на металлах, на которых поляризация этой реакции высока, например на ртути ($z_1 = 1$, $\beta_m \approx 0,5$). В этом случае реакция протекает в области потенциалов значительно отрицательнее т. н. з., следовательно, значение ψ' отрицательно. Как вытекает из уравнения (14.16), при увеличении значения $|\psi'|$ модуль тока увеличивается, и наоборот. Таким образом, если в разбавленный раствор чистой кислоты добавить избыток постороннего электролита, то из-за снижения значения $|\psi'|$ скорость реакции при постоянном потенциале E уменьшится. Для разбавленных растворов, где $|\psi'|$ может достигать значений $> 0,15$ В, скорость реакции снижается на 1—2 порядка.

Второй пример связан с реакцией катодного восстановления ионов $S_2O_8^{2-}$ ($z_1 = -2$) из разбавленного раствора $Na_2S_2O_8$ на ртутном электроде



На начальном участке кривой ток, как обычно, увеличивается с ростом поляризации и в итоге достигает предельного (диффузионного) значения. В этой области поверхность ртути заряжена положительно. Затем потенциал переходит через т. н. з. и начинается область отрицательных зарядов и отрицательных значений ψ' . По мере роста поляризации значение $|\psi'|$ увеличивается медленнее потенциала $|\phi_0|$, входящего в E . Однако, так как в уравнении (14.16) коэффициент $(z_1 - \beta_m)$ при $\psi'F/RT$ равен около $-2,5$, тормозящее действие ψ' -потенциала (первый экспоненциальный множитель) превалирует над ускоряющим действием электрического поля (второй экспоненциальный множитель). В результате при росте поляризации из-за усиливающегося отталкивания анионов отрицательно заряженной поверхностью скорость реакции не увеличивается, а уменьшается, и на кривой появляется четкий спад тока (рис. 14.5, кривая 1). При еще более отрицательных потенциалах рост $|\psi'|$ замедляется, и скорость реакции опять увеличивается. В присутствии фонового электролита значение $|\psi'|$ уменьшается и эффект спада тока ослабевает (кривые 2—4).

14.3. ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ НА КИНЕТИКУ

Рассматривая влияние адсорбции различных веществ на поверхности электродов на кинетику электрохимических реакций, необходимо различать два случая: адсорбцию компонентов, участвующих в реакции, и адсорбцию посторонних веществ, не участвующих в ней.

14.3.1. Адсорбция реагирующих частиц

Часто встречаются многостадийные реакции, в ходе которых реагирующее вещество j предварительно адсорбируется на поверхности электрода, а затем подвергается дальнейшему электрохимическому (или химическому) превращению с образованием десорбирующихся продуктов реакции. Рассмотрим случай, когда лимитирующей является электрохимическая стадия с участием адсорбированных частиц. Если поверхность электрода однородна и между адсорбированными частицами нет сил взаимодействия то можно считать, что скорость этой стадии пропорциональна не объемной концентрации $c_{v,j}$, а поверхностной концентрации A_j или степени заполнения поверхности θ_j . При данных предположениях адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра (12.7), поэтому

$$i = nFh_m\theta_j = nFh_m[B_jc_{v,j}/(1 + B_jc_{v,j})], \quad (14.18)$$

т. е. зависимость тока от объемной концентрации имеет такой же вид, как и аналогичная зависимость адсорбции: пропорциональность при малых концентрациях, предельное значение при больших.

Если же поверхность электрода неоднородна и значения энергии адсорбции на разных местах различны, то и константа скорости реакции k_m и связанный с ней параметр h_m на разных местах примут различные значения. В этом случае представление о том, что скорость реакции пропорциональна поверхностной концентрации, уже несправедливо. Как показал М. И. Темкин, при соблюдении логарифмической изотермы адсорбции (12.8) скорость реакции будет экспоненциальной функцией от степени заполнения поверхности реагирующим компонентом:

$$i = nFh_m \exp(\beta_m f \theta_j), \quad (14.19)$$

где f — фактор неоднородности поверхности; значение h_m усреднено по всей поверхности.

Подставляя сюда выражение для θ_j из уравнения изотермы, находим

$$i = nFh_mB_{0,j}^{\beta_m} c_{v,j}^{\beta_m}, \quad (14.20)$$

т. е. скорость реакции оказывается пропорциональной объемной концентрации реагирующего вещества в дробной степени.

В ряде случаев кинетика электрохимических реакций с участием адсорбированных веществ имеет особенности. Одна из них заключается в том, что при увеличении объемной концентрации реагента и приближении степени заполнения к единице (например, при $\theta_i > 0,9$) скорость реакции при дальнейшем увеличении концентрации не стремится к предельному значению, а начинает уменьшаться. Иногда это снижение выражено довольно резко. Этот эффект, получивший название «эффекта больших заполнений», наблюдается, когда в реакции участвуют несколько реагирующих веществ. При почти полном заполнении поверхности одним из них другие реагенты (адсорбирующиеся или не адсорбирующиеся) вытесняются из поверхностного слоя и не могут участвовать в реакции.

Другая особенность заключается в иногда довольно сложной зависимости скорости реакции от потенциала. Потенциал электрода влияет не только на параметр h_m , [см., например, уравнение (14.15)], но и на степень заполнения поверхности реагирующими частицами, т. е. на коэффициенты B_i в уравнениях (14.18) или (14.20). Если при увеличении поляризации электрода (росте значения h_m) адсорбция резко уменьшается, то возможно нарушение монотонной зависимости скорости реакции от потенциала, и при росте поляризации ток в определенной области будет уменьшаться.

14.3.2. Адсорбция посторонних веществ

На скорость электрохимических реакций также оказывают влияние вещества, которые не участвуют в реакции, но хорошо адсорбируются на поверхности электрода (случайные примеси или специально добавляемые вещества).

Чаще всего это влияние выражается в том, что, адсорбируясь на электроде, частицы постороннего вещества l частично блокируют поверхность, уменьшают адсорбцию реагирующих частиц j и тем самым снижают скорость реакции. Если поверхность однородна и адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра, то в кинетическом уравнении появляется множитель $(1 - \theta_l)$, выражающий долю поверхности, свободную от посторонних частиц l .

$$i = i_0 (1 - \theta_l), \quad (14.21)$$

где i_0 — скорость реакции в отсутствие вещества l .

Для неоднородной поверхности, на которой адсорбция подчиняется изотерме Темкина, в кинетическом уравнении появляется экспоненциальный множитель

$$i = i_0 \exp(-\beta_m f \theta_l). \quad (14.22)$$

Адсорбция поверхностно-активных веществ сопровождается изменением строения д.э.с. и значения ψ' -потенциала. Поэтому дополнительно возникают эффекты, описанные в разд. 14.2. Если добавить в кислый раствор поверхностно-активные катионы $[\text{NR}_4]^+$ то ψ' -потенциал ртутного электрода сдвинется в положительную сторону и реакция катодного выделения водорода на нем, согласно уравнению (14.16), замедлится (рис. 14.6, кривая 2). Наоборот, если вводить анионы I^- , то из-за сдвига ψ' -потенциала в отрицательную сторону, скорость реакции увеличится (кривая 3). В области потенциалов, в которой указанные ионы десорбируются (при поляризации ниже 0,6 В для $[\text{NR}_4^+]$ или выше 0,9 В для I^-), эти эффекты исчезают.

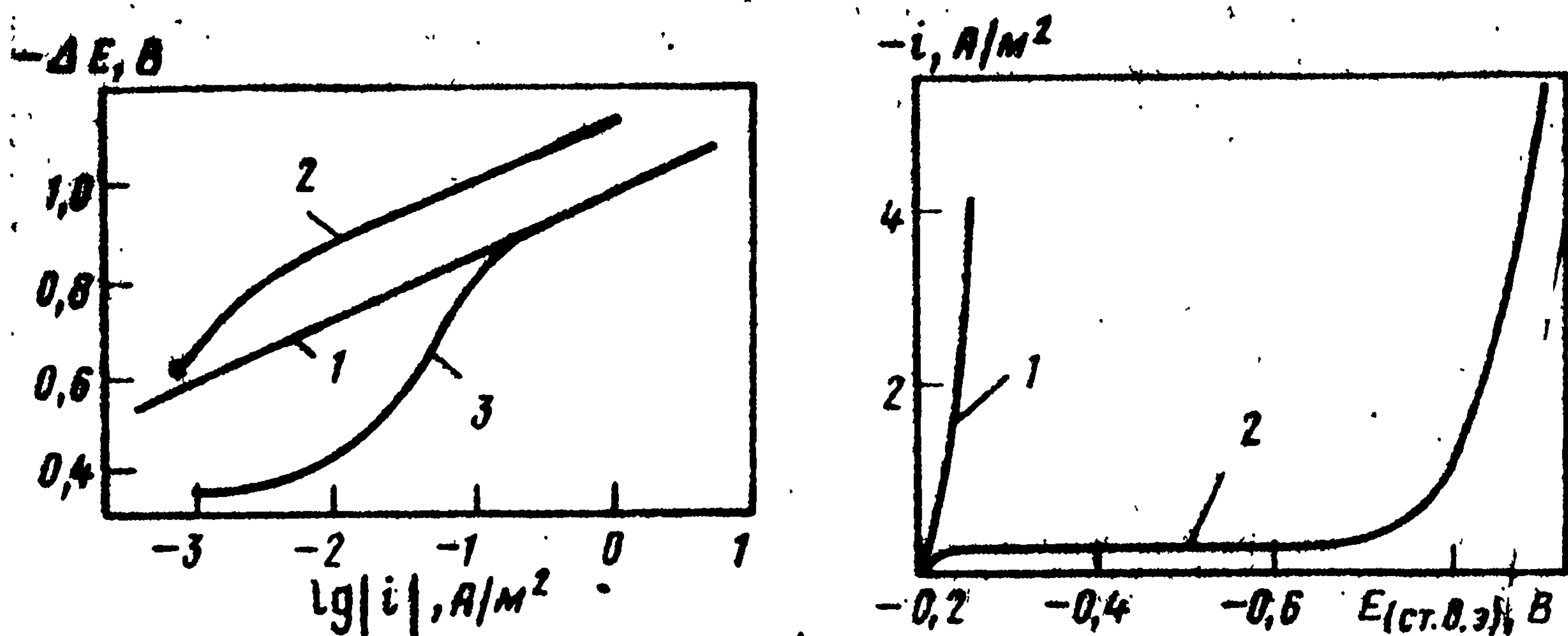


Рис. 14.6. Влияние поверхностно-активных ионов $[N(C_4H_9)_4]^+$ (2) и I^- (3) на поляризационную кривую выделения водорода на ртутном электроде в кислых растворах (кривая 1 — фон)

Рис. 14.7. Поляризационные кривые осаждения олова из раствора 0,125 M $SnSO_4$:

1 — без добавок; 2 — с добавкой 0,005 M α -нафтола и 1 г/л желатинны

При адсорбции некоторых органических веществ (α -нафтола, дифениламина и др.) наблюдается сильное торможение реакций катодного осаждения ряда металлов (М. А. Лошкарёв, 1939 г.). При этом возникает довольно низкий предельный ток, не зависящий от потенциала вплоть до потенциала десорбции органического вещества (рис. 14.7). Этот эффект объясняется затруднением проникновения реагирующих ионов металла из объема раствора через адсорбционный слой на поверхность электрода.

В некоторых случаях имеет место прямое воздействие адсорбированного постороннего вещества I на константу скорости превращения реагирующего вещества j . Это воздействие может быть вызвано изменением свойств поверхностного слоя электрода (например, его электронной структуры), прямым взаимодействием между реагирующими и посторонними частицами и другими причинами. Оно может привести как к уменьшению, так и к увеличению скорости реакции.

14.4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДА

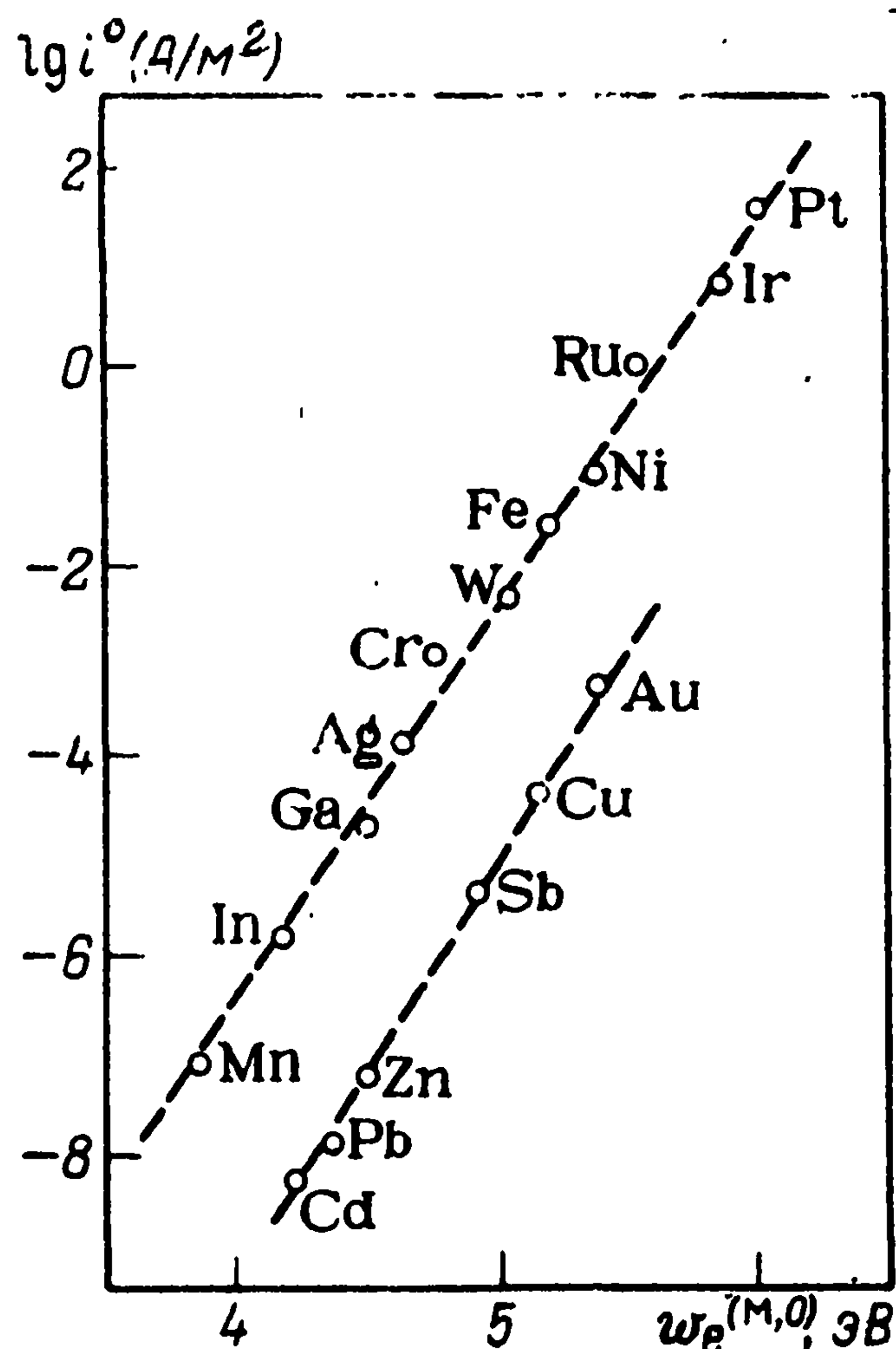
14.4.1. Работа выхода электронов

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию типа (1.40), протекающую на нерасходуемом металлическом электроде. Электродный процесс включает стадию перехода электрона из одной фазы в другую: из металла в раствор на частицу Ox (при катодной реакции) или из частицы Red в растворе на металл (при анодной).

Часто утверждают, что скорость таких реакций на разных металлах M зависит от работы выхода электронов $\phi, \text{э.в.}$: чем

Рис. 14.8. Зависимость тока обмена реакции выделения-ионизации водорода на разных металлах от работы выхода электронов

она меньше (чем легче электрон удаляется из металла), тем больше должна быть скорость катодной или тем меньше скорость анодной реакции. Действительно, в ряде случаев между этими параметрами существует определенная корреляция. Для примера на рис. 14.8 представлена зависимость от работы выхода тока обмена для реакции выделения — ионизации водорода на металлах.



Однако в общем данное утверждение неправильно. При установлении эмпирических зависимостей, подобно изображенной на рис. 14.8, пользуются табличными значениями работы выхода электронов в вакуум [связанной с необходимостью преодоления поверхностного потенциала металла $\chi^{(M)}$, см. уравнение (2.32) в разд. 2.6]. Вместе с тем в ходе электрохимической реакции электрон переходит не в вакуум, а в электролит и должен преодолевать весь гальвани-потенциал границы раздела металл/электролит. Работа выхода на такой границе $w_e^{(M,\mathcal{E})}$ отличается от работы выхода в вакуум $w_e^{(M,0)}$; она зависит от значения гальвани-потенциала. Так как работа выхода есть разность значений электрохимического потенциала электрона в двух фазах, то (с учетом определения гальвани-потенциала) имеем

$$w_e^{(M,\mathcal{E})} = \bar{\mu}_e^{(\mathcal{E})} - \bar{\mu}_e^{(M)} = [\mu_e^{(\mathcal{E})} - \mu_e^{(M)}] + F\varphi_g^{(M,\mathcal{E})}, \quad (14.23)$$

где $\mu_e^{(\mathcal{E})}$ — химический потенциал сольватированного электрона в растворе электролита

Чем выше значение $\varphi_g^{(M,\mathcal{E})}$, т. е. чем положительнее потенциал металла по отношению раствора, тем больше работа выхода. Значения работы выхода для различных металлов при одном и том же значении гальвани-потенциала отличаются из-за различия значений $\mu_e^{(M)}$.

В электрохимической кинетике оперируют не с опытно определяемыми гальвани-потенциалами, а с электродными потенциалами E , измеряемыми по отношению к определенному электроду сравнения M_R . В частности, сравнивают скорости электрохимических реакций на разных электродах при одном и том же значении электродного потенциала, а не при одном и том же значении гальвани-потенциала. Заменяя в уравнении (14.23) $\varphi_g^{(M,\mathcal{E})}$ на E [$=\varphi_g^{(M,\mathcal{E})} - \varphi_g^{(M,\mathcal{E})} + \varphi_g^{(M_R,M)}$] и учитывая,

что $F\phi_g^{(M,R,M)} = \mu_e^{(M)} - \mu_e^{(M,R)}$, находим после преобразования

$$\omega_e^{(M,\Theta)} = \omega_e^\circ - FE, \quad (14.24)$$

где ω_e° — константа, зависящая только от электрода сравнения и от растворителя, но не от природы нерасходуемого рабочего электрода М.

Действительно, легко убедиться, что после перехода к электродному потенциалу E член $\mu_e^{(M)}$ входит в уравнение (14.23) как в явном виде, так и в составе слагаемого $F\phi_g^{(M,M,R)}$ и в результате сокращается.

Отсюда следует важный вывод о том, что работа выхода электронов из металла в раствор при одном и том же значении электродного потенциала не зависит от природы металла, т. е. принимает одинаковое значение для всех электродов.

Работа выхода электронов из металла в раствор может быть определена с помощью измерения тока фотоэмиссии электронов в раствор. В электрохимической системе ток фотоэмиссии электронов I для данного электрода зависит не только от частоты света ν (от значения кванта $h\nu$), но и от потенциала E . Согласно квантово-механической теории фотоэмиссии, эта зависимость имеет вид

$$I = A [h\nu - \omega_e^{(M,\Theta)}]^{5/2} = A [h\nu - \omega_e^\circ - Q_0 E]^{5/2}, \quad (14.25)$$

(«закон пяти вторых»). Здесь A — константа, зависящая от интенсивности светового излучения и от условий опыта; значения ω_e относятся к одному электрону, а не к одному молю электронов. Во время измерения используют свет определенной частоты ν и измеряют ток фотоэмиссии при разных потенциалах. Зависимость $I^{0.4}$ от E представляет собой прямую, которая легко графически проэкстраполировать до $I=0$. Обозначим потенциал этой точки (пороговый потенциал) через $E_{\text{пор}}$. В этой точке $h\nu = \omega_e^{(M,\Theta)} = \omega_e^\circ + Q_0 E_{\text{пор}}$.

Опыт показывает, что токи фотоэмиссии электронов из разных металлов достигают нулевого значения при одном и том же потенциале (рис. 14.9), т. е. значения ω_e° для всех металлов одинаковы. Таким образом, опыт подтверждает упомянутый выше вывод. Рассчитанное из фотоэмиссионных измерений

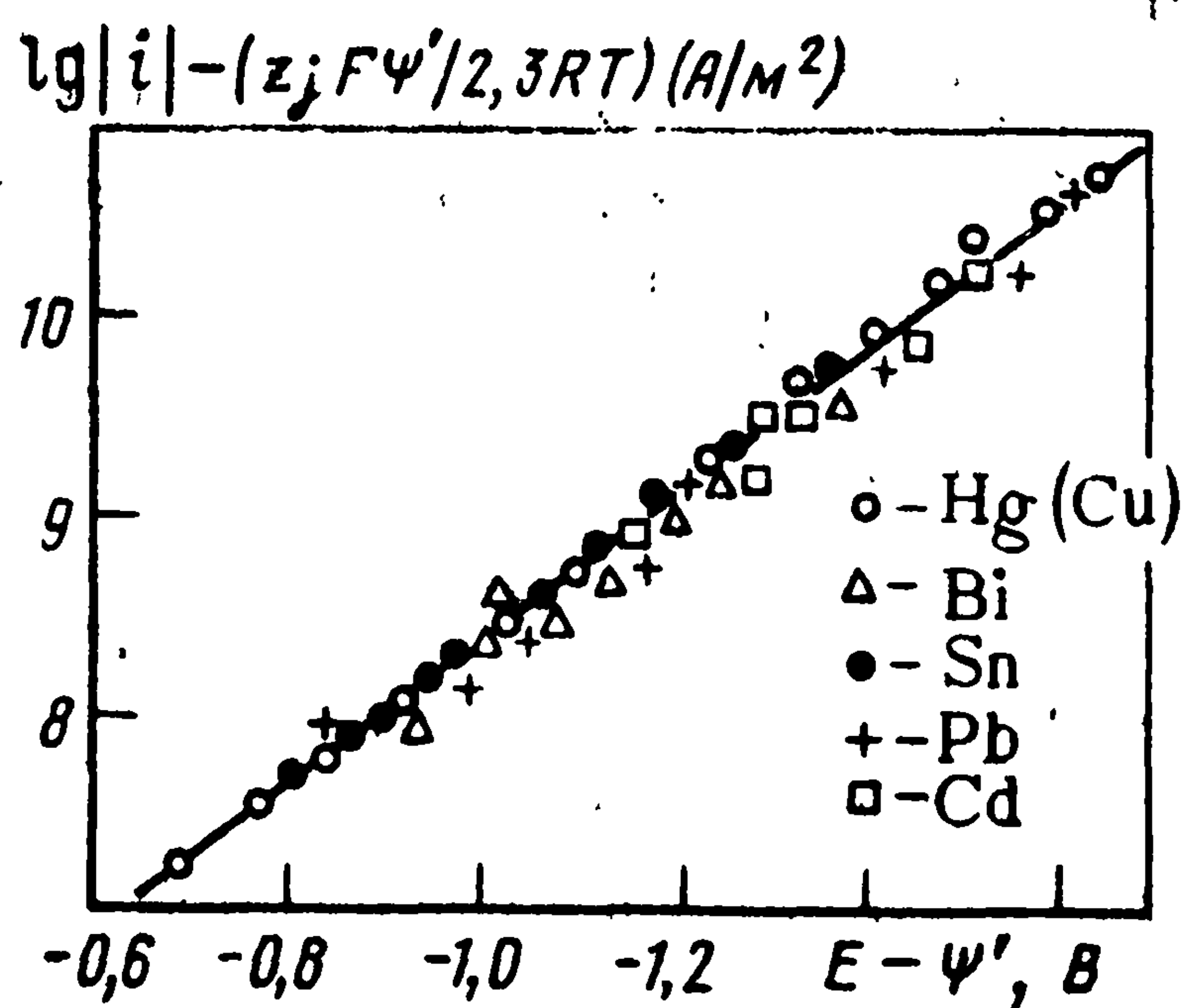
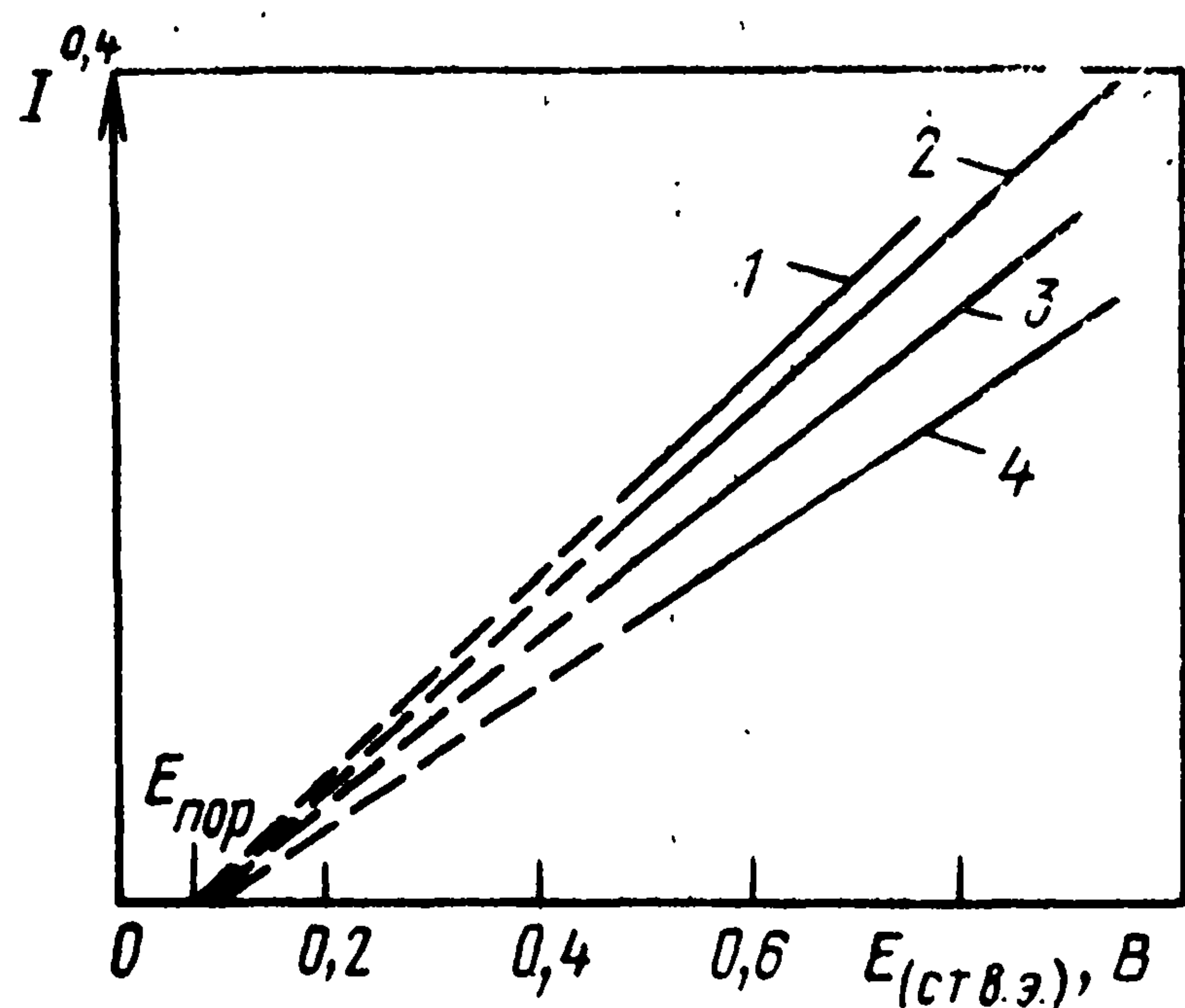


Рис. 14.9. Зависимость от потенциала тока фотоэмиссии электронов в подкисленный раствор Na_2SO_4 на разных электродах:

1 — ртуть; 2 — 3%-ная амальгама таллия; 3 — 18%-ная амальгама индия; 4 — свинец

Рис. 14.10. Поляризационные кривые реакции восстановления ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0,009 \text{ M NaF}$ на разных металлах

значение φ_e° при использовании стандартного водородного электрода сравнения равно $3,15 \pm 0,1$ эВ (как упомянуто в разд. 2.6, значения работы выхода электронов выражают в электронвольтах).

Так как работа выхода электронов в раствор $\varphi_e^{(M,0)}$ при одном и том же потенциале не зависит от природы металла, она не может влиять на скорость электрохимической реакции. Наблюдаемая во многих случаях корреляция между скоростью и работой выхода в вакуум $\varphi_e^{(M,0)}$ (см. рис. 14.8) объясняется тем, что скорость реакций зависит от особенностей электронной структуры металлов, которые, в свою очередь, влияют и на значения работы выхода.

14.4.2. Энергия связи реагирующих веществ с поверхностью электрода

Электрохимические реакции можно условно разделить на две группы: реакции, протекающие без адсорбции исходных реагентов или промежуточных или конечных продуктов реакции, и реакции, сопровождаемые адсорбцией хотя бы одного из этих веществ. Опыт показывает, что константы скорости первой (небольшой) группы реакции практически не зависят от природы металлического электрода. Классическим примером такой реакции является простейшая реакция катодного восстановления ионов пероксодисульфата (14.17). При протекании этой реакции на разных металлах наблюдается некоторая зависимость скорости реакции от природы металла. Однако эта зависимость связана только с различием положения т. н. з. и отсюда с различием значений потенциалов ψ_0 и ψ' , влияющих на кинетику реакции. После внесения поправки на ψ' потенциал, согласно уравнению (14.16), поляризационные кривые этой реакции на разных металлах практически полностью сливаются (рис. 14.10); это означает, что константа скорости этой реакции k_m не зависит от природы металлического электрода.

Для второй (значительно более многочисленной) группы реакций наблюдается сильная зависимость скорости реакции от природы электрода. Эта зависимость связана, в первую очередь, с изменением энергии связи φ_{M-x} адсорбированной частицы с поверхностью электрода. Если адсорбируется исходный реагент, то по мере увеличения энергии связи увеличивается его адсорбция (степень покрытия поверхности), что, согласно разд. 14.3, приводит к увеличению скорости реакции. С другой стороны, то же самое увеличение энергии связи вызывает снижение энергетического эффекта \bar{q}_m или \bar{w}_m° стадии дальнейшего превращения адсорбированного реагента. Согласно разд. 14.1, при этом увеличивается энергия активации данной стадии [ср. уравнение (14.6)] и скорость реакции уменьшается — затрудняется удаление частицы с поверхности. В результате противоположного действия этих двух факторов кривая зависимости скорости реакции от энергии связи обычно проходит через макси-

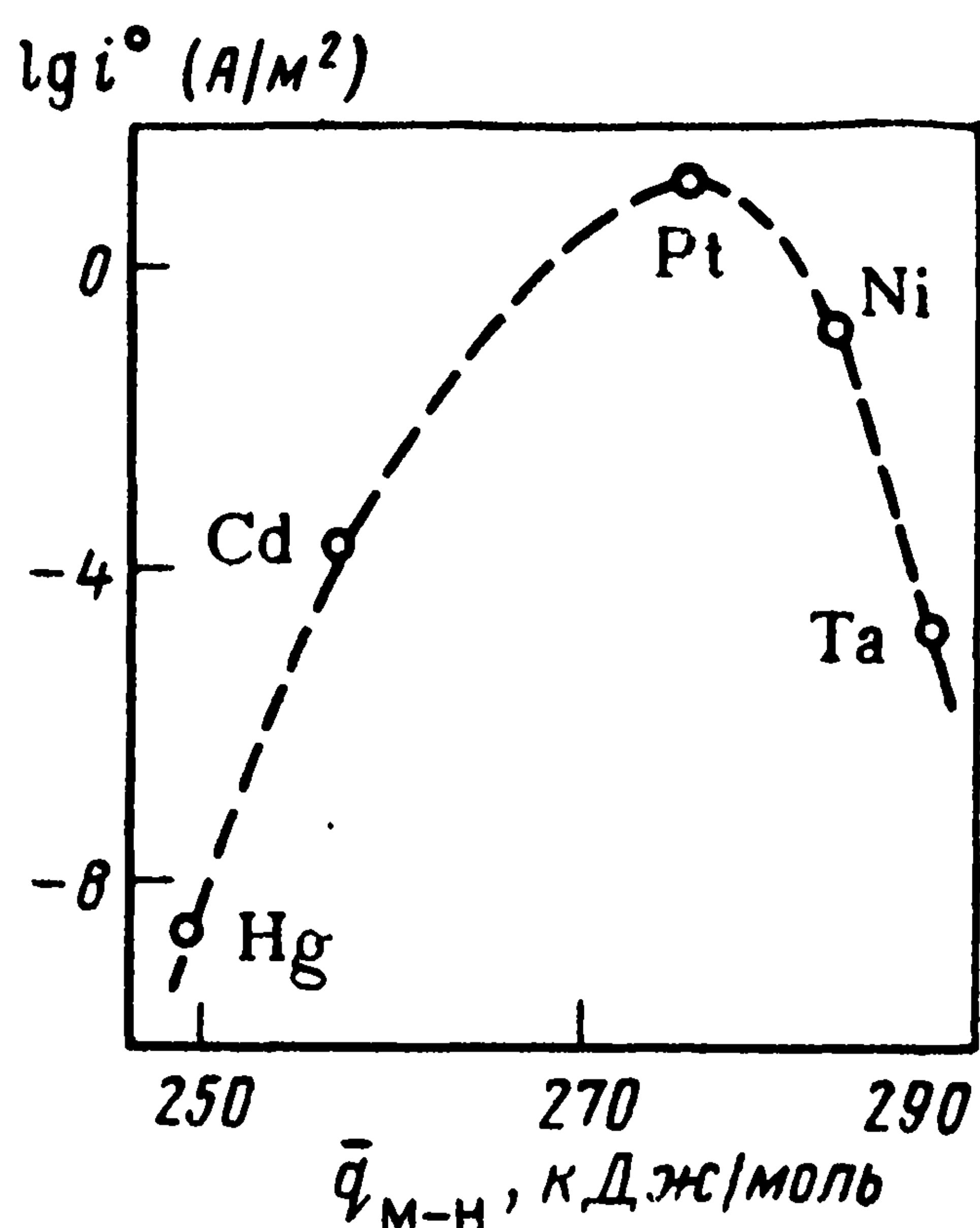


Рис. 14.11. Кривая зависимости тока обмена реакции выделения — ионизации водорода на разных металлах от энергии связи атомного водорода с металлом

мум (рис. 14.11). Существование подобных «куполообразных» зависимостей между скоростью каталитической реакции и энергией связи описано А. А. Баландиным в 1955 г.

Если адсорбируется продукт реакции (продукт замедленной стадии), то при увеличении энергии связи энергия активации снижается. Однако увеличение адсорбции

продукта уменьшает число центров на поверхности, доступных для реакции, т. е. затрудняет ее протекание. В результате и в этом случае может получиться экстремальная зависимость скорости реакции от энергии связи.

Такого рода зависимости подробно изучены для реакции катодного выделения водорода, на скорости которой в сильной степени сказывается энергия адсорбции промежуточного продукта — атомного водорода.

14.4.3. Особенности реакций на полупроводниковых электродах

Электрохимические реакции на полупроводниковых электродах имеют ряд особенностей по сравнению с реакциями на металлических электродах; они обусловлены характером электронной структуры в объеме и на поверхности полупроводников.

Электронная структура металлов зависит главным образом только от их химической природы. Структура полупроводников зависит также и от других факторов: от наличия акцепторных или донорных примесей в объеме, от характера поверхностных состояний (который, в свою очередь, во многом определяется способом предварительной обработки поверхности), от воздействия светового излучения и др. Таким образом, электронная структура полупроводников определенного химического состава может колебаться в широких пределах. Этим объясняется, в частности значительный разброс экспериментальных данных у разных авторов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо четко фиксировать все факторы, которые могут влиять на состояние полупроводника.

В зависимости от природы электрода и реакции в электрохимической реакции на полупроводниковом электроде могут участвовать электроны из зоны проводимости (в дальнейшем «электроны»), из валентной зоны («дырки») или те, и другие. Концентрация неосновных носителей в полупроводниках (электронов в полупроводниках *p*-типа или дырок в полупроводниках *n*-типа) всегда намного меньше концентрации основных носителей и тем более концентрации электронов в металлах. Поэтому специфические особенности реакций на полупроводниковых электродах выражены более резко при участии в них неосновных носителей.

Характерная особенность полупроводникового электрода — наличие объемного заряда в сравнительно толстом приповерхностном слое (см. разд. 12.9), вызывающее изменение потенциала в этом слое. Если обозначить потенциал в объеме полупроводника через ψ_0 , а потенциал на его поверхности

через ψ_s , то падение потенциала в слое объемного заряда $\psi_{0,3} = \psi_0 - \psi_s$. Это падение потенциала сказывается на скорости электрохимической реакции переноса зарядов точно так же, как падение потенциалов в диффузной части д.э.с. (ψ' -потенциал): во-первых, из-за изменения концентрации носителей зарядов в поверхностном слое и, во-вторых, из-за изменения воздействия потенциала на энергию активации реакции.

Рассмотрим в качестве примера простую анодную редокс-реакцию, протекающую с участием электронов валентной зоны, т. е. дырок. Уравнение реакции можно представить в виде



где h^+ — символ дырки (от английского *hole*).

Для простоты предположим, что общая концентрация раствора достаточно высокая, так что можно пренебречь влиянием ψ' -потенциала. Скорость реакции при прочих равных условиях пропорциональна поверхностной концентрации дырок c_{s,h^+} . Будем считать, что связь поверхностной и объемной концентраций дырок подчиняется закону распределения Больцмана (14.14) (это предположение не всегда оправдано). На энергию активации реакции действует не весь гальвани-потенциал границы раздела ψ_s , а разность потенциалов в реакционной зоне между поверхностью полупроводника и раствором $\psi_s - \psi_{0,3}$. Учитывая оба эти фактора, получаем для скорости реакции выражение, напоминающее уравнение (14.16)

$$i = nFk_m c_{V,\text{Red}} \exp[(1 - \beta_m) F\psi_{0,3}/RT] \exp(\beta_m FE/RT). \quad (14.27)$$

где объемная концентрация дырок в полупроводнике c_{V,h^+} входит в значение константы скорости k_m .

Вид кинетического уравнения зависит от того, как изменяется падение потенциала в зоне объемного заряда $\psi_{0,3}$ при изменении электродного потенциала E . Возможны два предельных случая. В одних условиях (высокое значение гальвани-потенциала, большое количество поверхностных состояний) значение $\psi_{0,3}$ практически постоянно и не зависит от электродного потенциала E . В этом случае первый экспоненциальный множитель постоянен, и зависимость скорости реакции от потенциала электрода определяется только вторым множителем. Значение коэффициента наклона поляризационной кривой b равно $RT/\beta_m F$, т. е. такое же, как и при протекании данной реакции на металлическом электроде. В других условиях изменение электродного потенциала E приводит к такому же изменению значения $\psi_{0,3}$, т. е. $E \approx \psi_{0,3} + \text{const}$, в то время как разность потенциалов в реакционной зоне практически не изменяется. Тогда уравнение (14.27) превращается в

$$i = nFk_m c_{V,\text{Red}} \exp(EF/RT), \quad (14.28)$$

а коэффициент наклона принимает значение RT/F — примерно в два раза меньше, чем в первом случае. В общем случае возможны промежуточные значения коэффициента наклона.

Характерной особенностью реакций с участием неосновных носителей является возникновение предельного тока, вызванного падением поверхностной концентрации этих носителей до нуля и замедленным диффузионным подводом их из объема полупроводника. Подробно изученной реакцией такого типа является реакция анодного растворения германия. В первой стадии этой реакции $[\text{Ge} \rightarrow \text{Ge(II)}]$ участвуют дырки, а во второй $[\text{Ge(II)} \rightarrow \text{Ge(IV)}]$ — электроны. Общее уравнение реакции может быть представлено в виде



Как видно из рис. 14.12, поляризационная кривая этой реакции в 0,1 М НСl для германия p -типа имеет вид обычной тафелевской прямой со значением коэффициента наклона около 0,12 В. Для германия n -типа, в котором концентрация дырок мала, кривая при низких плотностях тока имеет такой же вид. Однако при плотности тока около 50 А/м² наблюдается резкий сдвиг потенциала в положительную сторону и наступает четко выраженный

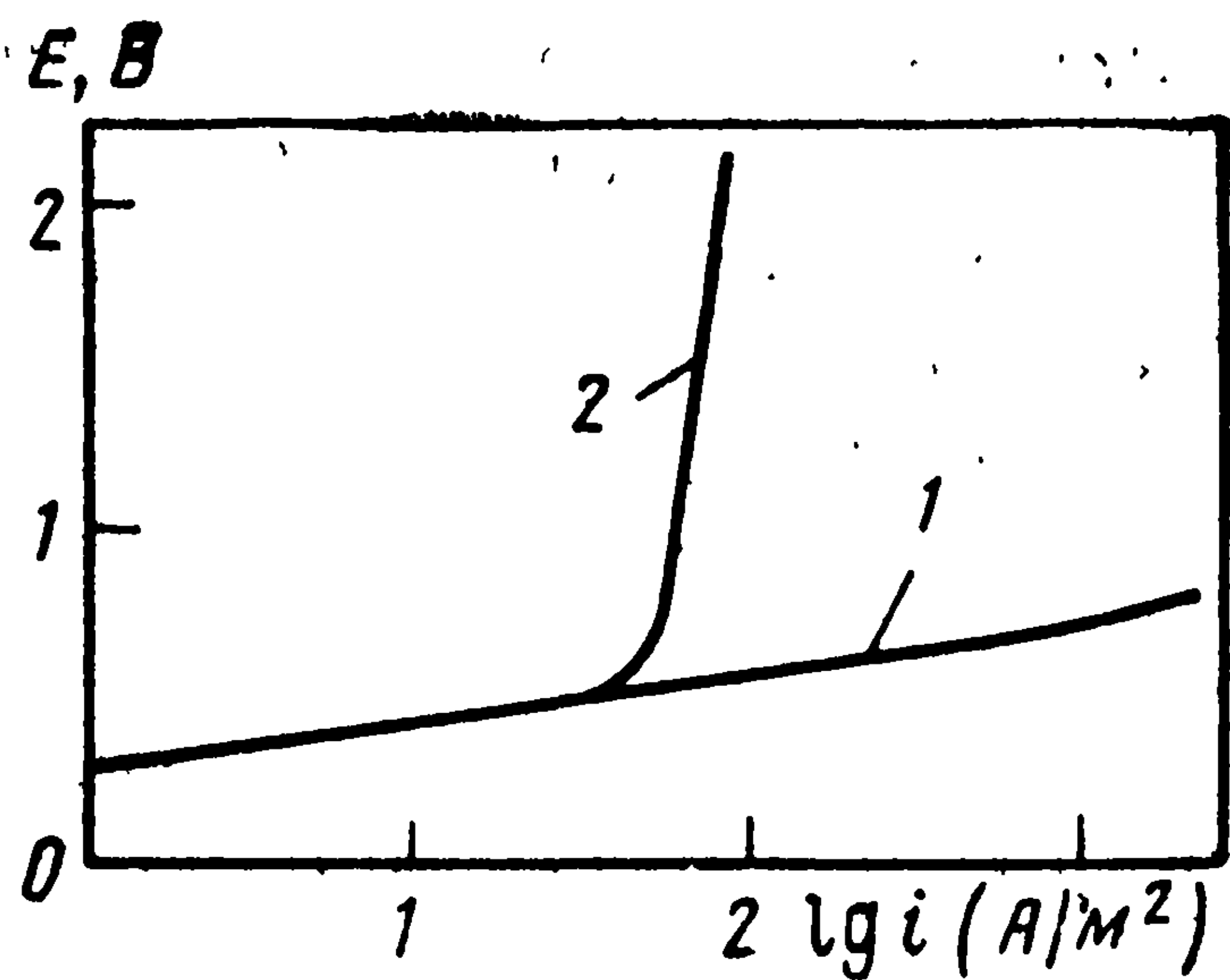


Рис. 14.12. Поляризационные кривые анодного растворения германия *p*-типа (1) и *n*-типа (2) в растворе 0,1 М НСІ

предельный ток. Таким образом, замедленной является первая стадия реакции, в которой участвуют дырки.

При воздействии светового излучения достаточно высокой частоты наблюдается перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. генерация электронно-дырочных пар. Появление дополни-

тельных носителей тока приводит во многих случаях к значительному ускорению электрохимических процессов (к возникновению фототоков), а также к изменению характера этих процессов.

Глава 15

РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ НОВОЙ ФАЗЫ

15.1. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТАДИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НОВОЙ ФАЗЫ

В прикладной электрохимии широко распространены реакции, связанные с образованием новой фазы — выделения газов, катодного осаждения металлов и др. Они отличаются рядом особенностей по сравнению с реакциями без образования новой фазы, для которых продукты реакции остаются в составе электролитной фазы.

Первой стадией реакций рассматриваемого типа является обычная электрохимическая стадия с образованием первичного продукта реакции, еще не выделившегося в новую фазу. При выделении газа — это стадия образования молекул газа, растворенных в электролите (возможно с образованием пересыщенного раствора). При катодном осаждении металлов — это образование в результате разряда ионов атомов металла, находящихся в адсорбированном состоянии на электроде-подложке и еще не входящих в состав новой фазы металла — так называемых адатомов. Эти стадии подчиняются обычным закономерностям электрохимических реакций, описанным в предыдущих главах, и распределяются равномерно по всем участкам поверхности электрода.

Первичные электрохимические стадии могут протекать при значениях потенциала, не достигающих равновесного потенциала основной реакции. Так, если раствор еще не насыщен растворенным водородом, образование молекулы водорода может иметь место и при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал водородного электрода при давлении

водорода в 1 атм. Катодное образование адатомов металла за счет энергии их химического взаимодействия с подложкой может наблюдаться и при потенциалах более положительных равновесного потенциала данной системы металл/электролит — так называемое субпотенциальное осаждение металлов.

Последующими стадиями являются образование зародышей новой фазы и рост этих зародышей. Эти стадии отличаются двумя особенностями.

1. Зародыши и получающиеся из них элементы новой фазы (пузырьки газа, кристаллиты металла) — макроскопические образования; количество их на поверхности ограничено, т. е. они возникают не на всех, а только на ограниченном числе центров поверхности. Поэтому первичные продукты должны перемещаться (путем объемной или поверхностной диффузии) от мест своего возникновения до мест появления или роста зародыша.

2. Процесс в целом нестационарен: в начальный период превалирует стадия образования зародышей, в дальнейшем — стадия их роста. Рост зародышей продолжается обычно до определенного среднего размера. Через некоторое время устанавливается квазистационарное состояние, когда число возникающих в единицу время и число прекративших свой рост зародышей выравнивается.

Любая из перечисленных стадий — образование первичного продукта, объемная или поверхностная его диффузия, возникновение зародыша, рост зародыша — может оказаться лимитирующей. Поэтому для реакций с получением новой фазы характерно большое разнообразие кинетических закономерностей.

Различают два типа реакций с получением новой фазы: а) с образованием некристаллической фазы — пузырьков газа, капель жидкости (например, при электролитическом осаждении ртути на неамальгирующейся подложке) и б) с образованием кристаллической фазы — катодное осаждение металлов, анодное осаждение оксидов или трудно растворимых солей.

Общим для этих двух типов реакций является последовательность упомянутых стадий и, в частности, наличие стадии образования зародышей небольшого размера, например, порядка нанометров. В энергию таких высокодисперсных образований (с большим отношением площади наружной поверхности к объему) значительный вклад вносит избыточная поверхностная энергия. Термодинамические свойства высокодисперсных частиц отличаются от свойств более крупных частиц.

Наличие кристаллической структуры вносит свои особенности в реакции и усложняет их механизм, поэтому сначала (в разд. 15.2) на примере реакций выделения газа рассмотрим общие закономерности реакций с образованием новой фазы, а затем (в разд. 15.3) — те особенности, которые связаны с кристаллической структурой.

15.2. ОБРАЗОВАНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА

15.2.1. Образование зародышей

Рассмотрим идеализированный шарообразный зародыш пузырька газообразного вещества j радиуса $r_{\text{зар}}$, поверхности $S_{\text{зар}} = 4\pi r_{\text{зар}}^2$, объема $V_{\text{зар}} = (4\pi/3)r_{\text{зар}}^3$. Обозначим молярный объем вещества j через V_j . Тогда число молей $n_{\text{зар}}$ газа в зародыше будет равно $V_{\text{зар}}/V_j$, а число молекул $N_{\text{зар}} = (V_{\text{зар}}/V_j)N_A$.

Вследствие малого размера зародыша химический потенциал вещества j в нем $\mu_j^{\text{зар}}$ выше, чем μ_j в достаточно большом объеме фазы данного вещества. Подсчитаем это значение.

На искривленную поверхность сферы действует сила, направленная в сторону центра сферы, т. е. стремящаяся уменьшить ее поверхность. Поэтому давление газа в зародыше $p_{\text{зар}}$ больше, чем давление p_0 в окружающей среде или в находящемся в таких же условиях достаточно большом объеме газа (с радиусом кривизны $r \rightarrow \infty$). Бесконечно малое перемещение поверхности на dr в сторону центра шара сопровождается уменьшением поверхности на $dS (= 8\pi r dr)$ и объема на $dV (= 4\pi r^2 dr)$. Работа сжатия зародыша равна $(p_{\text{зар}} - p_0)dV$. Она должна равняться выигрышу энергии в результате сокращения поверхности σdS где σ — и.п.э. границы раздела газа с раствором. Отсюда находим

$$p_{\text{зар}} - p_0 = \sigma (dS/dV) = 2\sigma/r_{\text{зар}}. \quad (15.1)$$

(уравнение П. Лапласа, 1806 г.). Это уравнение справедливо для любой искривленной фазовой границы раздела, в том числе для вогнутой (для которой $p_{\text{зар}} < p_0$ и радиус кривизны условно считают отрицательным). Параметр $p_k \equiv p_{\text{зар}} - p_0$ называют капиллярным давлением данной искривленной поверхности.

Из термодинамики известно, что при изменении давления при постоянной температуре

$$(d\mu_j/dp)_T = V_j. \quad (15.2)$$

Проинтегрируем это уравнение при переходе от давления p_0 к давлению $p_{\text{зар}}$:

$$\Delta\mu_j^{\text{зар}} \equiv \mu_j^{\text{зар}} - \mu_j = (p_{\text{зар}} - p_0) V_j. \quad (15.3)$$

Используя уравнение (15.1), окончательно находим

$$\Delta\mu_j^{\text{зар}} = 2\sigma V_j/r_{\text{зар}} \quad (15.4)$$

[уравнение У. Томсона (Кельвина), 1870 г.].

Для самопроизвольного образования зародыша необходимо выполнение двух условий: а) химический потенциал первичного продукта должен быть не меньше значения $\mu_j^{\text{зар}}$ и б) должны быть обеспечены условия «встречи» $N_{\text{зар}}$ частиц первичного продукта.

Первое условие означает, что концентрация первичных продуктов в зоне образования зародышей $c_j^{\text{зар}}$ должна быть больше равновесной концентрации c_j . Требуемая степень пересыщения с учетом уравнения (3.13) определяется соотношением

$$\Delta\mu_j^{\text{зар}} = RT \ln (c_j^{\text{зар}}/c_j). \quad (15.5)$$

Из уравнений (15.4) и (15.5) вытекает, что чем меньше размер зародыша, тем больше необходимая степень пересыщения.

При наличии требуемой степени пересыщения скорость образования зародышей пропорциональна вероятности $P_{\text{зар}}$ образования благоприятной конфигурации частиц первичного продукта. Эта вероятность по закону Л. Больцмана определяется работой $\omega_{\text{зар}}$ образования одного зародыша

$$P_{\text{зар}} = B \exp (-\omega_{\text{зар}}/kT), \quad (15.6)$$

где B — нормировочный коэффициент; k — константа Больцмана.

Найдем работу образования зародыша $\omega_{\text{зар}}$. Хотя при концентрации $c_j^{\text{зар}}$ зародыш находится в равновесии с раствором (химический потенциал в зародыше и пересыщенном растворе одинаков и наблюдается свободный обмен частицами j), работа образования зародыша из такого раствора не равна нулю. Общая избыточная поверхностная энергия зародыша $U_{\text{зар}}$ равна $S_{\text{зар}}\sigma$ или $4\pi r_{\text{зар}}^2\sigma$. Для образования зародыша из пересыщенного раствора требовалось бы совершение именно такой работы. Однако в случае пересыщенного раствора работа меньше, ибо само образование пересыщенного раствора уже сопровождалось совершением некоторой работы $U_{\text{п}}$. Так как в зародыш входят $n_{\text{зар}}$ молей вещества j , эта работа, в соответствии со сказанным выше, определяется выражением

$$U_{\text{п}} = n_{\text{зар}}\Delta\mu_j^{\text{зар}} = (4\pi r_{\text{зар}}^3/3V_j) (2\sigma V_j/r_{\text{зар}}) = (2/3) S_{\text{зар}}\sigma. \quad (15.7)$$

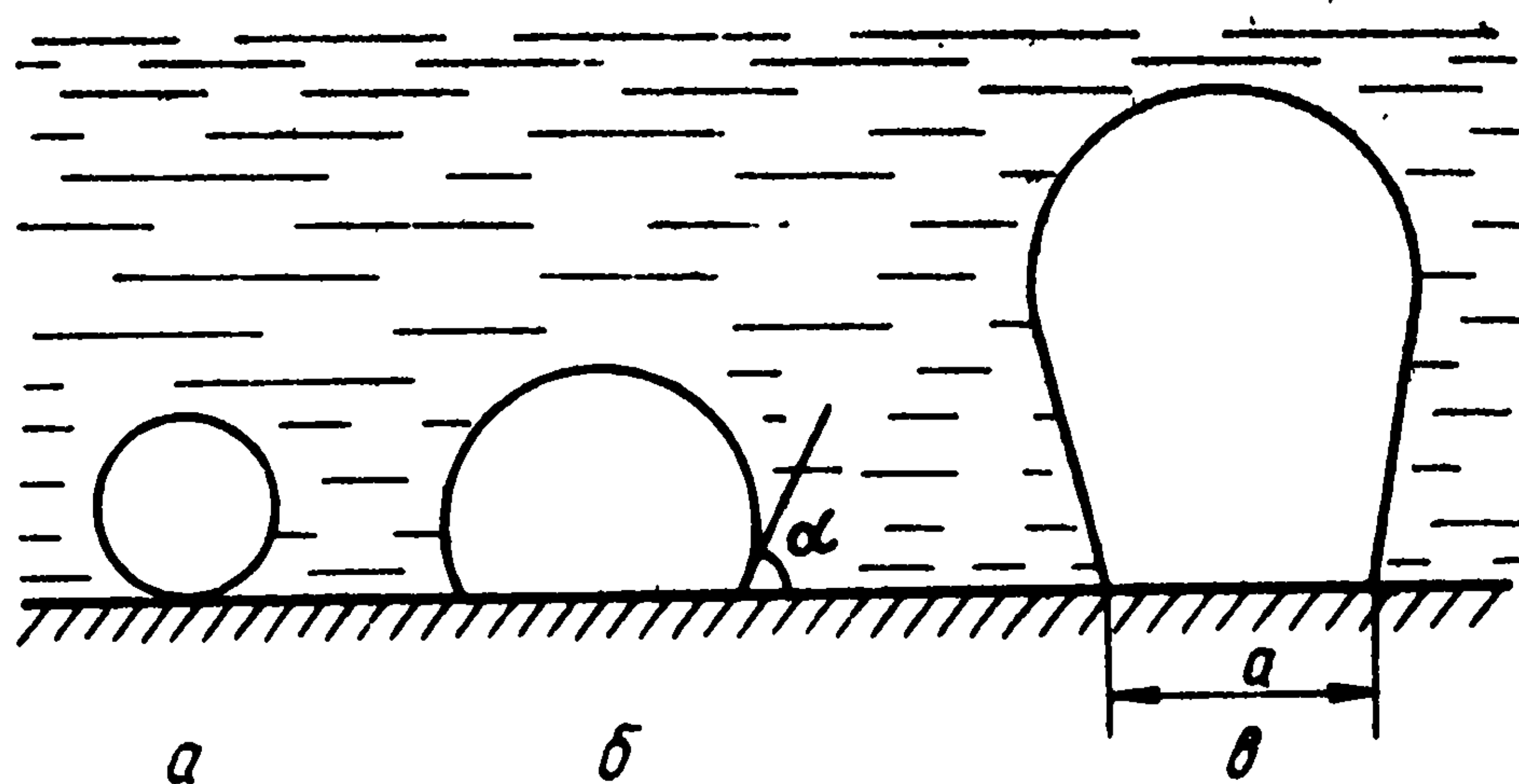
Таким образом, получаем для работы образования зародыша из пересыщенного раствора $\omega_{\text{зар}} = U_{\text{зар}} - U_{\text{п}} = (1/3) S_{\text{зар}}\sigma$ или, заменяя $r_{\text{зар}}(S_{\text{зар}})$ согласно уравнению (15.4)

$$\omega_{\text{зар}} = (16\pi/3) \sigma^3 V_j^2 / (\Delta\mu_j)^2. \quad (15.8)$$

Чем меньше зародыш (чем больше степень пересыщения $\Delta\mu_j$), тем меньше работа $\omega_{\text{зар}}$ и тем больше вероятность образования зародыша.

Приведенный расчет справедлив для шаровидного зародыша, который образуется в объеме раствора или на поверхности электрода при полном его смачивании жидким электролитом, когда краевой угол смачивания $\alpha \approx 0$ (рис. 15.1, а). Если смачивание неполное (рис. 15.1, б), то из-за уменьшения контактной поверхности электрод/электролит работа образования зародыша заметно уменьшается. Она уменьшается также, если на поверхности имеются шероховатости, микротрещины и т. д. Таким образом, уравнение (15.8) выражает только предельно возможное значение работы $\omega_{\text{зар}}$.

Рис. 15.1. Зародыш газового пузырька на электроде при полном (а) и неполном (б) смачивании поверхности жидкостью и газовый пузырек в момент отрыва (в)



В электрохимической системе пересыщение приэлектродного слоя раствора газом приводит (как и при диффузионной концентрации поляризации) к сдвигу равновесного потенциала: в случае катодного выделения водорода (восстановителя) он сдвигается в отрицательную сторону, в случае анодного выделения хлора (окислителя) — в положительную. Если данная стадия лимитирующая и отсутствуют другие причины поляризации, то значение поляризации электрода связано с пересыщением раствора соотношением

$$\pm \Delta E = \Delta \mu_j^{\text{зар}} / nF = (RT/nF) \ln [c_j^{\text{зар}} / c_j]. \quad (15.9)$$

С учетом уравнений (15.6) и (15.8) для скорости реакции и уравнения (15.9) для поляризации получаем следующий общий вид поляризационного уравнения:

$$|i| = A \exp[-\gamma / (\Delta E)^2], \quad (15.10)$$

где A и γ — константы.

Таким образом, в координатах $\ln|i| - (\Delta E)^{-2}$ — экспериментальные данные должны располагаться на прямой. Действительно, в ряде случаев наблюдается такая зависимость.

15.2.2. Рост зародышей

После образования зародыша степень пересыщения раствора в непосредственной близости от него падает, и образование других зародышей возможно только на некотором расстоянии от первого. Следовательно, рост зародышей (по крайней мере в начальной стадии) происходит не путем слияния соседних зародышей, а путем непосредственного присоединения частиц первичных продуктов. Для некристаллических зародышей (пузырьков или капель) эта стадия не представляет трудностей, кроме диффузионного переноса частиц к зародышу. Необходимо только, чтобы химический потенциал этих частиц (степень пересыщения) был не меньше химического потенциала в само зародыше при данном его размере. По мере роста зародыша требования к необходимой степени пересыщения раствора уменьшаются.

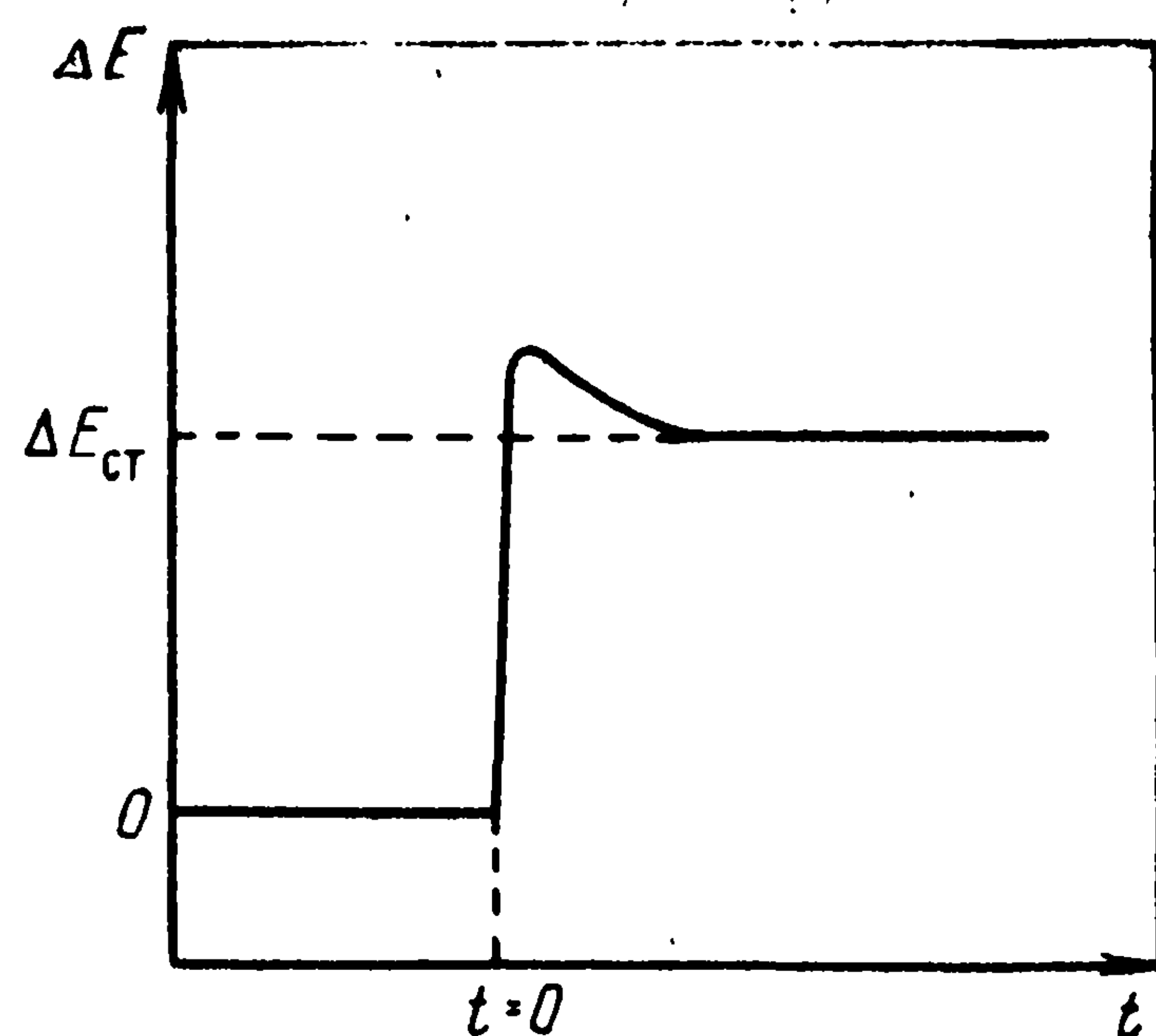
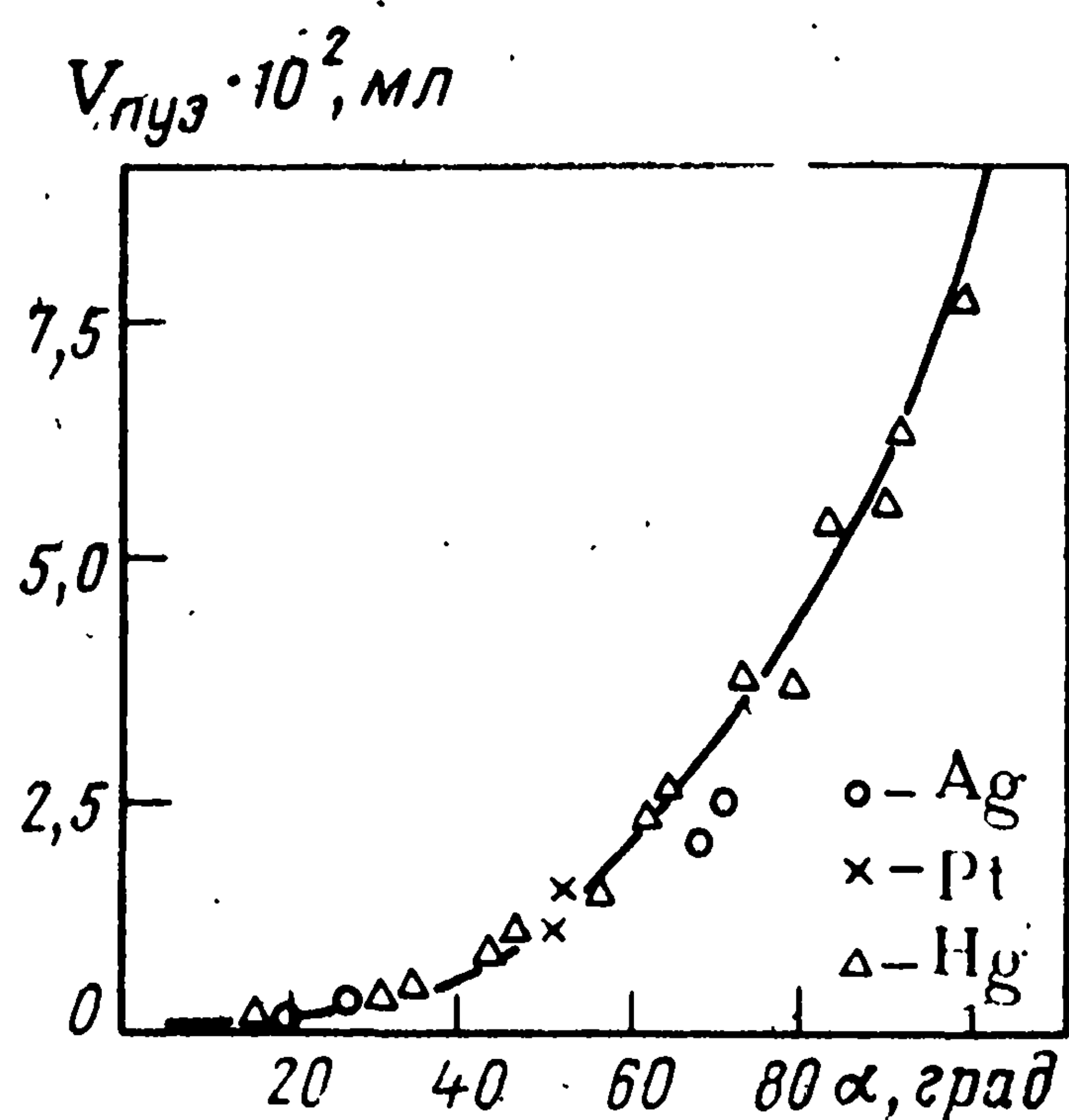


Рис. 15.2. Зависимость объема отрывающихся газовых пузырьков от угла смачивания (расчет — сплошная кривая)

Рис. 15.3. Зависимость поляризации от времени при образовании новой фазы

Возникает другой вопрос — о предельном размере пузырьков газа. По мере увеличения объема пузырька $V_{пуз}$ растет его подъемная сила, которая равна $V_{пуз}g\Delta\rho$ (g — гравитационная постоянная, $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и газа). Как только она становится больше удерживающей силы $f_{уд}$, пузырек отрывается от поверхности электрода.

Удерживающая сила зависит от периметра ла «шейки», с помощью которой пузырек удерживается у поверхности (рис. 15.1, в) и от краевого угла смачивания α ; она может быть представлена в виде $\pi a \sigma \sin \alpha$. Отсюда вытекает, что при хорошем смачивании поверхности (α мало) удерживающая сила и отсюда объем отрывающегося пузырька значительно меньше, чем при плохом смачивании поверхности. На рис. 15.2 показана вычисленная и подтвержденная опытом зависимость объема отрывающегося пузырька от угла смачивания (Б. Н. Кабанов).

Краевой угол смачивания электрода зависит от потенциала: он максимален в т. н. з., когда значение $\sigma^{т.ж}$ максимально [ср уравнение (12.13)] и снижается по мере удаления от этой точки. С этим связана характерная особенность выделения водорода и кислорода на никелевых электродах при электролизе щелочных растворов. Выделение кислорода в этих растворах происходит вблизи т. н. з. никеля; в результате выделяются довольно крупные пузырьки кислорода. В то же время потенциал выделения водорода удален от т. н. з. и газ выделяется очень мелкими пузырьками, образующими «молочную муть». На этом явлении основан технический процесс обезжиривания поверхности металлов путем сильной их катодной или анодной поляризации. По мере удаления от т. н. з. смачивание поверхности водным раствором увеличивается, сила прилипания масляных капель к поверхности уменьшается и они удаляются с нее.

После отрыва газового пузырька на его месте обычно остается небольшой зародыш нового пузырька. Таким образом, при выделении газов значительное пересыщение требуется только для создания первоначального количества зародышей; дальнейшие процессы требуют меньшего пересыщения. Поэтому при гальваностатическом включении тока поляризация электрода в начальный момент выше, а затем спадает до более низкого стационарного значения (рис. 15.3). Такая зависимость поляризации от времени характерна для многих процессов с образованием новой фазы.

15.3. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ (ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ)

15.3.1. Первичная стадия

Для изучения кинетики первичной стадии катодной реакции разряда ионов металлов, не осложненной последующими стадиями, можно использовать ртутный электрод. Первичный продукт реакции — атом металла — не образует зародышей или кристаллитов, а остается в виде амальгамы в растворенном состоянии в ртути. Необходимо, однако, иметь в виду, что даже для первичной стадии кинетика зависит от природы электрода, поэтому закономерности, найденные на ртути, не могут быть перенесены на другие металлы.

Опыт показывает, что при осаждении ряда металлов (ртуть, серебро, свинец, кадмий и др.) скорость первичной реакции высока, а связанная с ней поляризация мала — в пределах 20 мВ. Для других металлов (особенно для металлов группы железа) наблюдаются высокие значения поляризации. Описанное в разд. 14.3 сильное торможение реакции катодного осаждения металлов в присутствии ряда органических веществ наблюдается и на ртутном электроде, т. е. связано именно с первичной стадией процесса.

15.3.2. Образование зародышей

Реакции образования твердых кристаллических зародышей на чужеродной подложке подчиняются в принципе тем же закономерностям, что и образование некристаллических зародышей. Специфическими особенностями кристаллических зародышей являются: а) значительно более высокие значения и.п.э.; б) граненная, а не шаровидная форма; в) анизотропность свойств, т. е. разные значения и.п.э. σ_i для разных граней i кристалла.

Для каждого идеального кристалла можно найти такую точку, для которой расстояния h_i до этих граней подчиняются соотношению

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \dots = \sigma_i/h_i = \text{const.} \quad (15.11)$$

Поэтому условие (15.4) для кристаллических зародышей можно представить в виде

$$\Delta\mu_j^{\text{зар}} = 2\sigma_i V_j / h_i. \quad (15.12)$$

При осаждении металлов первичные продукты находятся в адсорбированном состоянии на поверхности электрода, а не образуют пересыщенного раствора. Их избыточный химический потенциал $\Delta\mu_i^{\text{зар}}$ непосредственно связан с поляризацией и равен $nF\Delta E$.

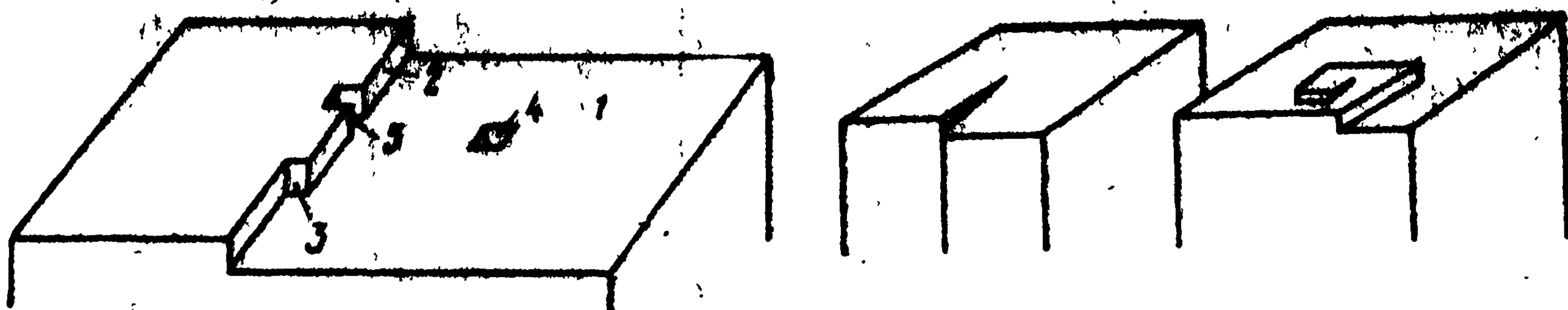


Рис. 15.4. Структура растущей грани кристалла

Рис. 15.5. Рост грани при винтовой дислокации кристаллической решетки

Общая избыточная поверхностная энергия $U_{\text{зар}} = \sum S_i \sigma_i$. В остальном сохраняются все описанные выше выводы.

15.3.3. Рост зародышей

Основное отличие реакций с образованием новой кристаллической фазы от реакций с образованием газовой или жидкой фазы связано со стадией роста зародышей. Встраивание первичного продукта реакции в кристаллическую решетку сопровождается трудностями.

При осаждении металлов зародыши практически растут путем непосредственного разряда ионов металла на них. В начальный момент на зародышах (площадь которых мала) наблюдаются повышенные плотности тока. При этом может иметь место концентрационная поляризация из-за замедленного подвода ионов металла.

Структура растущей грани кристалла неоднородна (рис. 15.4). На ней, кроме кристаллических плоскостей 1, имеются ступени 2 растущего нового двухмерного (атомной толщины) слоя металла, а также выступы 3, образованные растущим вдоль ступени одномерным рядом атомов металла. При нарушении равномерности роста зародыша могут образоваться плоскостные 4 или реберные вакансии 5.

Ионы металла легче всего разряжаются на кристаллической плоскости (в положении 1); вблизи ступени 2 или выступа 3 разряд заторможен, так как затрудняется приближение гидратированных ионов металла к месту разряда. С другой стороны, атомы металла легче всего встраиваются в кристаллическую решетку в положении 3, где они взаимодействуют с большим числом соседних частиц, чем в положении 1. Поэтому рост зародыша связан с поверхностной диффузией разрядившихся адатомов (или частично-разрядившихся адионов) из положения типа 1 в положение типа 3, в котором они внедряются в решетку. Таким образом, последовательно заполняются ряды вдоль отдельных ступенек слоя и сами растущие слои.

После завершения образования очередного монослоя атомов должно начаться образование следующего слоя. Это требует

образования двумерных зародышей путем объединения нескольких адатомов в положении 1. Как и в случае трехмерного зародыша, образование двумерного зародыша требует затраты некоторой избыточной энергии, т. е. повышенной поляризации электрода. Если ввести понятие избыточной линейной энергии ρ одномерной боковой грани зародыша (с длиной L), то, аналогично выводу в разд. 15.2.2, можно получить выражение для работы образования такого зародыша. Для случая, когда стадия образования двумерных зародышей является лимитирующей, поляризационное уравнение вместо (15.10) приобретает вид

$$|i| = A \exp[-\gamma/|\Delta E|]. \quad (15.13)$$

Если поверхность растущего кристалла не идеальна, а имеет дефекты, то рост грани может продолжаться и без периодического образования двумерных зародышей. Примером может служить кристалл с часто встречающимися так называемыми винтовыми дислокациями кристаллической решетки (рис. 15.5). На поверхности такого кристаллита образуется клиновидная ступень, вдоль которой разрядившиеся атомы встраиваются в решетку. Растущая ступень непрерывно обходит грань кристаллита по кругу и по мере роста грани не исчезает. Таким образом, спиралевидный рост грани является непрерывным процессом и не требует промежуточного образования двумерных зародышей. В отдельных случаях при наличии винтовых дислокаций растущие грани не моноатомны, а имеют значительную толщину. Это дает возможность визуально наблюдать спиралевидный рост грани кристаллита.

В поляризационных уравнениях типа (15.10) или (15.13) фигурируют значения средней истинной плотности тока. Вместе с тем лимитирующая стадия чаще всего сосредоточена только на некоторых участках электрода; площадь истинной рабочей поверхности постоянно меняется и практически не может быть точно определена. Это затрудняет интерпретацию результатов поляризационных измерений.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИКЛАДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 16

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

На всех этапах развития электрохимии разработка теоретических представлений была тесно связана с решением вопросов практического использования электрохимических процессов и явлений.

В 1786 г. итальянский физиолог Л. Гальвани в своих знаменитых опытах показал, что если прикладывать два различных металла к оголенному нерву лягушки, то возникает мускульное сокращение, аналогичное тому, которое вызывается разрядом лейденской банки. Правильное теоретическое истолкование этому явлению дал в 1794 г. итальянский физик А. Вольта, указав, что причина такого «гальванического» эффекта — контакт двух разнородных металлов между собой и с мускульной тканью. Основываясь на этом явлении, Вольта в марте 1800 г. сообщил о создании аппарата, производящего «неистощимый электрический заряд». Этот аппарат, ныне известный как «вольтов столб», был первым образцом практического электрохимического устройства — химического источника тока.

Появление вольтова столба сыграло исключительную роль в развитии учения об электричестве, так как позволяло реализовать до того неизвестное явление — непрерывный электрический ток. Вскоре после этого были обнаружены разнообразные свойства и проявления электрического тока, в том числе многие электрохимические процессы. Уже в мае 1800 г. У. Никольсон и А. Карлейль провели электролиз воды с получением водорода и кислорода. В 1803 г. были открыты процессы электроосаждения металлов. В 1807 г. Х. Дэви впервые выделил щелочные металлы электролизом расплавов солей. Все эти процессы послужили толчком для развития первых теоретических представлений о механизме переноса тока в растворах и в расплавах (Ф. Гротгус, М. Фарадей и др.).

Развитие различных вариантов химических источников тока во второй половине 19 века привело к разработке основ электрохимической термодинамики (Дж. Гиббс, В. Нернст, В. Оствальд и др.). Точно так же, исследование электрохимической кинетики в первой половине 20 века было тесно связано с развитием различных электрохимических производств. Необходи-

мость дальнейшей интенсификации процессов в электролизерах и химических источниках тока привела после 1950 г. к созданию двух новых разделов теоретической электрохимии: электрохимической макрокинетики (разд. 17.3) и электрокатализа (разд. 19.6).

Таким образом, на всех этапах развития электрохимии теоретические исследования стимулировались практическим использованием различных электрохимических явлений и процессов. В свою очередь разработка теоретических представлений в значительной степени способствовала развитию прикладной электрохимии.

В настоящее время прикладная электрохимия имеет большое значение для народного хозяйства: процессы электролиза используют для производства ряда ценных веществ, химические источники тока широко применяют во многих областях техники, электрохимические методы используют для защиты металлов от коррозии, наносящей громадный экономический урон. Достаточно отметить, что в настоящее время электрохимическая промышленность в мире потребляет около 10% вырабатываемой электроэнергии.

Разные аспекты прикладной электрохимии подробно рассматриваются в многочисленных учебниках и монографиях как общего, так и узкоспециального характера. Настоящая глава посвящена лишь краткой характеристике основных направлений прикладной электрохимии с указанием их народнохозяйственного и научного значения. В последующих главах будут изложены научно-технические основы некоторых промышленных процессов и принципы различных электрохимических устройств.

Химические источники тока (ХИТ). В первой половине 19 века ХИТ были единственными источниками электрического тока. В 1860-х годах был создан новый источник электроэнергии — электрический генератор. Но и после этого ХИТ сохранили свое значение как автономные источники электроэнергии для переносных устройств и транспортных средств. Их значение резко возросло в начале 20 века в связи с развитием радиотехники и автомобильного транспорта, а после 1950 г. — в связи с развитием ракетной и космической техники и микроэлектроники. В настоящее время во всем мире ежегодно изготавливаются около 10 миллиардов единиц разных ХИТ, которые используют почти во всех отраслях народного хозяйства. При одновременном включении всех ХИТ, находящихся в эксплуатации, можно было бы получить электрическую мощность, сравнимую с суммарной мощностью всех электростанций мира (около 10^9 кВт). Миниатюрные элементы в наручных электрических часах работают со средней мощностью 10^{-5} Вт, а стационарные аккумуляторные батареи с мощностью до 10^7 Вт. Масса единичной химической «энергоустановки» колеблется от долей грамма до сотен тонн.

Источником электрической энергии ХИТ является энергия Гиббса токообразующей электрохимической реакции. Химические источники тока подразделяют на первичные элементы, аккумуляторы (вторичные элементы) и топливные элементы. В первых двух разновидностях используют реагирующие электроды. После полного разряда первичные элементы (одноразового использования) теряют работоспособность, а аккумуляторы могут быть повторно заряжены путем пропускания тока от внешней цепи в обратном направлении. В топливных элементах с нерасходуемыми электродами в процессе разряда непрерывно подводятся новые порции газообразных или жидких реагентов и удаляются продукты реакции, поэтому такие элементы могут разряжаться непрерывно в течение длительного времени.

В первичных элементах и аккумуляторах в качестве активного материала отрицательного электрода используют металлы: цинк, кадмий, железо, свинец и др., а в качестве активного материала положительного электрода — твердые соединения: оксиды марганца, свинца, никеля, хлорид меди и т. д. Электролитами служат концентрированные водные растворы кислот, щелочей или солей, а иногда — неводные растворы, расплавы или твердые электролиты.

Примером первичного элемента является широко распространенный «сухой» марганцево-цинковый элемент с электролитом на основе хлорида аммония. В ходе разряда отрицательный цинковый электрод растворяется с образованием гидроксида цинка или комплексных ионов цинка, а входящий в состав положительного электрода диоксида марганца частично восстанавливается. В упрощенном виде общую токообразующую реакцию можно представить в виде



Типичный пример вторичного элемента — свинцовый аккумулятор. В заряженном состоянии отрицательный электрод этого аккумулятора содержит губчатый свинец, положительный — диоксид свинца PbO_2 ; электролитом служит раствор серной кислоты. На электродах и в аккумуляторе в целом происходят реакции (при разряде слева направо, при заряде справа налево):



В топливных элементах активным материалом положительного электрода служит кислород (чистый или из воздуха), а отрицательного электрода — водород, реже гидразин, метанол и др. В качестве электролита применяют концентрированные растворы щелочей или кислот, а также твердые электролиты и расплавы. Токообразующей реакцией водородно-кислородных топливных элементов является реакция электрохимического взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды



Топливные элементы привлекают большое внимание в связи с проблемой непосредственного преобразования химической энергии природных видов топлива в электрическую (минуя промежуточное образование тепловой энергии и термодинамические ограничения при ее дальнейшем преобразовании).

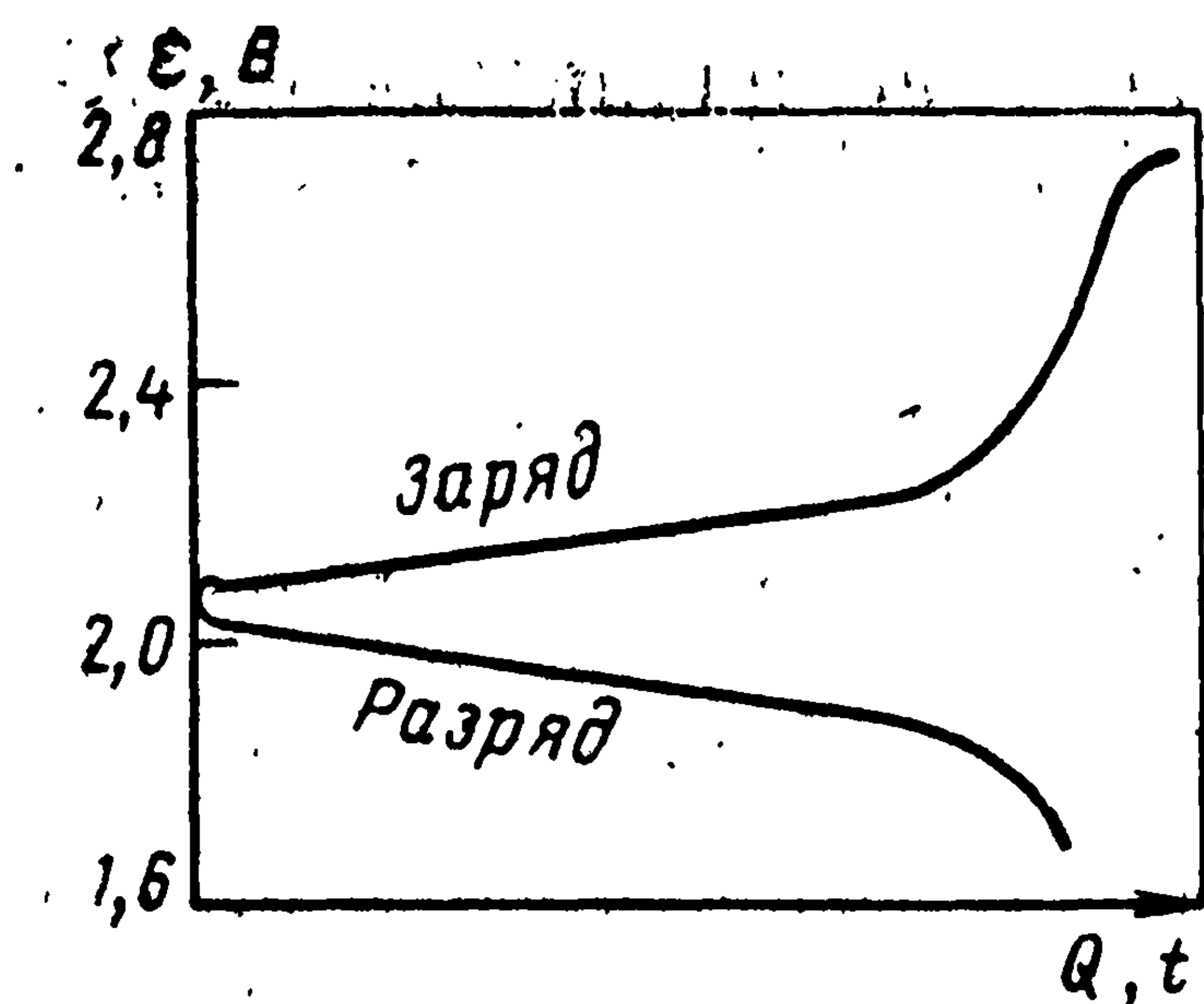


Рис 16.1. Зарядные и разрядные кривые свинцового аккумулятора

В настоящее время существуют опытные энергоустановки с топливными элементами мощностью до 5 МВт, в которых в качестве реагента используют водород, получаемый химической конверсией природного газа и нефтепродуктов или паровой газификацией угля. Ожидается, что общий к. п. д. таких установок в будущем превысит к. п. д. современных тепловых электростанций.

Основным показателем ХИТ является разрядная кривая — зависимость напряжения от количества пропущенного электричества Q или, при разряде постоянной силой тока, от времени. Для аккумулятора характеристикой является и аналогичная зарядная кривая. Типичные зарядные и разрядные кривые для свинцового аккумулятора представлены на рис. 16.1. По мере разряда напряжение падает (общее перенапряжение элемента растет). Разряд проводят до определенного конечного напряжения $\epsilon_{\text{кон}}$. Общее количество электричества, которое можно получить до достижения этого напряжения, называют разрядной емкостью данного ХИТ. Произведение емкости на среднее разрядное напряжение — энергозапас данного ХИТ. Основными эксплуатационными показателями ХИТ являются: удельная энергия на единицу массы или объема, максимальная удельная мощность, сохраняемость (для первичных элементов), ресурс — допустимое число зарядно-разрядных циклов, а также коэффициент полезного действия по энергии — отношение энергии, полученной при разряде и затраченной при заряде (для аккумуляторов), срок службы, температурный интервал работоспособности, механическая прочность, невыливаемость электролита и т. д.

Электролиз с нерасходуемыми электродами. Процессы электролитического получения различных веществ принято разделять на процессы с реагирующими электродами, в которых металл или другой электродный материал участвует в реакции, и на процессы с нерасходуемыми электродами («электролиз без участия металлов»).

Важнейшим промышленным процессом с нерасходуемыми электродами является процесс электролиза раствора хлорида натрия с целью производства хлора на аноде и едкого натра NaOH (так называемой каустической соды) в катодите по общей реакции

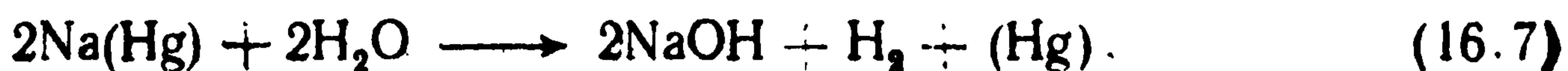


выделяющийся третий продукт реакции — водород — в хлорном производстве обычно не утилизируется.

Мировое электролитическое производство хлора в настоящее время превышает 30 млн. тонн в год, а производство ще-

лочи 35 млн. тонн в год; ежегодно оно увеличивается на 2—3%. На это производство тратится около 100 млрд. кВт·ч электроэнергии в год.

Существуют три разновидности процесса производства хлора: а) ртутный метод, б) диафрагменный метод и в) мембранный метод. Первые два метода были разработаны в 1880-х годах, третий — в 1960-х годах. Во всех случаях на аноде электролитически выделяется хлор за счет разряда хлорид-ионов. В ртутном методе применяют ртутный катод. Из-за высокой поляризации процесса выделения водорода на нем разряжаются ионы натрия с образованием амальгамы натрия. После достижения определенной концентрации амальгамы, ее перекачивают в другую камеру и разлагают водой



При этом получают раствор щелочи высокой степени чистоты (не содержащий хлорид-ионов), которая находит применение в производстве искусственных волокон. Освобожденную от натрия ртуть возвращают в электролизер. Себестоимость хлора в ртутном методе выше, чем в диафрагменном. Кроме того, этот метод экологически опасен из-за возможности проникновения ртути в окружающую среду, поэтому во всех странах его применение в последнее время сокращается. В диафрагменном методе используют твердый катод (железный), на котором выделяется водород (реакция 3.60, б). Для предупреждения перемешивания католита и анолита используют пористые асбестовые диафрагмы. Из-за частичной проницаемости этих диафрагм получающийся около катода щелочной раствор содержит значительные примеси хлорид-ионов. В мембранном способе применяют высокоселективные ионообменные мембраны, которые пропускают только ионы натрия. К сожалению, такие ионообменные мембраны пока еще дороги.

В качестве анодного материала в течение длительного времени использовали искусственный графит. Однако стойкость графитовых анодов невелика — наблюдается постепенное окисление, а также эрозия поверхности графита. Из-за этого при работе уменьшается толщина графитовых анодов, увеличиваются межэлектродные зазоры и отсюда омические потери напряжения в электролите. Срок службы графитовых анодов — 6—24 месяцев. Значительным достижением была разработка в конце 1950-х годов нового электродного материала на основе смешанных оксидов RuO_2 и TiO_2 . Оксидно-рутениево-титановые аноды (ОРТА) мало поляризуются при выделении хлора. Кроме того, они при работе химически очень устойчивы и поэтому их иногда называют малоизнашиваемыми анодами (МИА).

Теоретическое значение н. р. ц. цепи с водородным (в щелочном растворе) и хлорным электродами составляет 2,17 В. Практическое напряжение большинства современных электролизеров при плотности тока 1 кА/м² составляет 3,3—3,8 В. При выходе по току анодного процесса в 95% это соответствует расходу энергии 2600—3000 кВт·ч на 1 т хлора.

Если проводить хлорный электролиз в ячейке без диафрагмы, то хлор взаимодействует с получающейся щелочью с образованием раствора гипохлорита натрия NaClO . Ион гипохлорита далее легко окисляется на аноде до иона хлората, что является основой электролитического производства хлоратов. Электрохимическим путем получают также перхлораты.

Электролитический способ производства водорода [по реакции, обратной реакции (16.5)] уступает по экономическим показателям химическому способу, основанному на паровой конверсии природного газа (метана) в крупномасштабных установках. Однако он используется с успехом в тех случаях, когда для местных нужд требуются не очень большие количества водорода, а также когда требуется водород высокой степени чистоты. В будущем по мере уменьшения запасов природного газа и по мере роста производства дешевой электроэнергии атомными электростанциями ожидается значительный рост электролитического производства водорода. В водородных электролизерах применяют щелочной раствор электролита. Основное его преимущество — коррозионная стойкость железа в нем, т. е. возможность использования железных (стальных) электродов и конструкционных материалов. Теоретическое значение н. р. ц. кислородно-водородной цепи при 25°C — 1,229 В. Электролиз ведут при плотности тока 2—4 кА/м² и при напряжении 1,8—2,1 В. В последнее время разработаны усовершенствованные электролизеры с рабочим напряжением 1,6—1,7 В. Расход электроэнергии составляет соответственно 3,5—5 кВт·ч на 1 м³ водорода.

С электролизом воды связано и производство тяжелой воды. При катодной поляризации относительная скорость разряда и выделения дейтерия меньше, чем обычного изотопа водорода. Поэтому в ходе электролиза раствор обогащается молекулами тяжелой воды, содержащими дейтерий. Путем многократного повторения этого процесса получают воду с содержанием D₂O до 99,7%.

Электрохимические способы также широко используют для производства других разнообразных неорганических и органических веществ (разд. 18.4 и 18.5).

Электрометаллургия. В электролитическом производстве металлов применяют как водные растворы (гидроэлектрометаллургия), так и расплавы. В последние годы нашли применение и растворы на основе неводных растворителей. Различают электроэкстракцию — первичное получение металла из продуктов переработки и выщелачивания исходных руд и рафинирование — очистку металла посредством его анодного растворения и последующего катодного осаждения. Электроэкстракцией из водных растворов первично получают цинк, кадмий, марганец и другие металлы; такой же путь используют для получения меди из бедных оксидных руд. Электролиз в расплавах применяют для получения алюминия и ряда щелочных и щелочно-земельных металлов (лития, натрия, магния, кальция и др.), которые не могут быть получены из водных растворов из-за неустойчивости в воде. Рафинирование широко используют для повышения чистоты меди, золота, никеля, свинца и других металлов.

По объему производства и по значимости первое место занимает электролитическое получение алюминия. Мировой объем

этого производства составляет около 15 млн. т в год, на что затрачивается около 240 млрд. кВт·ч. Электролизу при температуре 950 °С подвергают оксид алюминия (глинозем) Al_2O_3 , который вводят в расплавленный криолит Na_3AlF_6 ; образуется эвтектическая смесь с $t_{\text{пл}} \approx 940$ °С. Используют угольный анод, который в ходе процесса анодно окисляется до CO_2 . Общую реакцию при электролизе можно представить в виде



Образующийся алюминий имеет большую плотность, чем расплав, и собирается на дне ванны. Аноды по мере срабатывания заменяют новыми. Теоретическое значение н.р.ц. для реакции (16.8) равно около 1,2 В, а теоретический расход электроэнергии (при 100%-ном выходе по току) — 3,6 кВт·ч/кг. Фактическое напряжение электролиза составляет 4,2—4,5 В, а выход по току — 85—90%. Это приводит к фактическому расходу электроэнергии 14—16 кВт·ч/кг. Довольно высокое напряжение электролиза вызвано тем, что для исключения побочной реакции взаимодействия алюминия с CO_2 , приводящей к снижению выхода по току, используют большие межэлектродные зазоры (30—50 мм), что вызывает омическое падение напряжения в электролите больше 2 В. Выделяющаяся из-за внутренних потерь напряжения теплота способствует поддержанию необходимой рабочей температуры ванны. Примерно 45% себестоимости готового алюминия составляет стоимость получения достаточно чистого исходного глинозема, а 20% — стоимость электроэнергии.

Нанесение металлических покрытий (гальваностегия). Процесс электролитического нанесения тонких металлических покрытий на другие металлы получил развитие в середине прошлого века. Сейчас он является одним из самых массовых процессов химической технологии — буквально каждый металлоперерабатывающий завод имеет свой «гальванический» участок.

Гальванические покрытия делятся на защитно-декоративные и функциональные. Главная цель первых — защита основного металла от коррозионного и эрозионного воздействия окружающей среды и придание его поверхности определенного внешнего вида — блеска, окраски и т. д. Часто используют покрытия из никеля, хрома, цинка. Функциональные покрытия применяют для разнообразных целей: изготовления отражательных поверхностей, токонесущих участков (в печатных схемах), магнитных слоев, поверхностей с заданными фрикционными свойствами (подшипники скольжения) и т. д. Осаждение металла используют также для сращивания деталей (электрохимическая сварка или пайка) и для восстановления деталей с изношенной поверхностью.

В последние десятилетия резко возросли требования к свойствам и качеству металлопокрытий. Это связано, с одной стороны, с развитием микроэлектроники, а с другой, с необходимостью эксплуатации металлических изделий в коррозионно-активных средах.

Коррозия металлов. Коррозионное разрушение металлов — электрохимический процесс, который наносит огромный вред на-

родному хозяйству. Коррозии (ржавлению) подвержены металлоконструкции зданий и мостов, аппаратура химических и металлургических производств, речные и морские суда, подземные трубопроводы и др. объекты. Например, в США потери, связанные с коррозией, приближаются к 100 млрд. долларов в год, что составляет почти 5% от валового национального дохода. Прямые потери от коррозии включают расходы на замену отдельных деталей, узлов, агрегатов или установок, на проведение различных профилактических работ и работ по противокоррозионной защите (нанесение покрытий и т. д.). Косвенные потери связаны с выпуском некачественной продукции на прокорродировавшем оборудовании, с простоем оборудования на время профилактических работ или ремонта и т. д. Из-за коррозии теряется около 30% чугуна и стали. Часть прокорродировавшего металла поступает на вторичную переработку, но около 10% теряется безвозвратно.

Значение противокоррозионной защиты резко возросло в последнее время в связи с рядом причин: а) ввиду стремления к уменьшению металлоемкости изделий, например путем снижения толщины несущих металлоконструкций; б) с применением новых видов установок и производств с дорогостоящей аппаратурой, работающих в экстремальных условиях: ядерных реакторов, реактивных и ракетных двигателей и др.; в) вследствие разработки изделий с металлическими покрытиями ничтожной толщины; печатных плат, микросхем и т. д.

Учение о коррозии выделилось в настоящее время в самостоятельный раздел электрохимии, тесно связанный с другими разделами науки, в частности с металловедением. Основные задачи в этой области — выяснение причин и механизма различных видов коррозионных воздействий и разработка эффективных мер борьбы против коррозии (разд. 18.5).

Электрохимические методы анализа. Высокая точность и быстрота измерений привели к широкому использованию электрохимических методов количественного и качественного химического анализа (гл. 20). Успешно используются различные варианты электрохимических датчиков для периодического или непрерывного определения содержания ряда веществ в газообразных или жидких средах (например, содержания оксида углерода в атмосфере, кислорода в биологических жидкостях и т. д.).

Электрохимические преобразователи информации. Начиная с середины текущего столетия появилась новая область прикладной электрохимии, посвященная созданию функциональных устройств для преобразования неэлектрохимических сигналов (например, механических воздействий) в электрические и для преобразования электрических сигналов одного вида в сигналы другого вида. Это электрохимически управляемые резисторы, интеграторы с дискретным или непрерывным считыванием, кулонометры, датчики давления, датчики линейных или

угловых ускорений, сейсмодатчики и многие другие. В ряде случаев электрохимические преобразователи информации выполняют такие же функции, как и различные полупроводниковые устройства (диоды, транзисторы). В отличие от последних, электрохимические устройства мало чувствительны к высокочастотным сигналам, но зато работоспособны в области низких (ниже 20 Гц) и инфранизких частот. Эту область иногда называют хемотроникой, или молекулярной электроникой.

Нефарадеевские процессы. Большая группа промышленных процессов основана на использовании не электрохимических реакций, подчиняющихся законам Фарадея, а других электрохимических явлений. Во многих процессах используются так называемые электрокинетические явления — относительное перемещение жидкости вдоль поверхности твердого тела при наложении тангенциального электрического поля. Электрокинетические эффекты вызваны наличием диффузных обкладок ионного д.э.с. в растворе вблизи поверхности твердого тела. Под влиянием тангенциального электрического поля избыточные заряды в этой обкладке начинают перемещаться вдоль поверхности, увлекая за собой и растворитель. На использовании этих явлений основан, например, метод электрофоретического нанесения на металл покрытий из суспензий различных органических или неорганических веществ. За последние десятилетия разные варианты таких нефарадеевских процессов получили широкое промышленное применение.

Фотоэлектрохимия. Это направление связано с изучением воздействия электромагнитного излучения (например, светового, лазерного и т. д.), на электрохимические параметры и процессы, в частности, на бестоковый потенциал электродов и на природу и скорость электродных реакций. Фотоэлектрохимические явления могут быть вызваны фотовозбуждением частиц в электролите или самих электродов (особенно в случае полупроводниковых электродов). В последнее десятилетие отмечается резкое расширение работ в области фотоэлектрохимии полупроводников, что связано с попыткой создания электрохимических устройств для прямого преобразования энергии солнечного излучения в электрическую.

Биоэлектрохимия. Различные электрохимические явления играют исключительную роль в важнейших биологических процессах — в транспорте ионов через клеточные мембраны, в превращении энергии на молекулярном уровне, в распространении нервных импульсов, в восприятии зрительного изображения и многих других. Биоэлектрохимия — один из самых молодых, но в будущем, несомненно, один из важнейших разделов электрохимии.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

17.1. КОНСТРУКТИВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

Для практической реализации электролиза или электрохимического генерирования электрической энергии применяют электрохимические реакторы (ячейки, ванны). При разработке таких реакторов необходимо учитывать их назначение и особенности используемых в них реакций.

Наиболее распространен классический вариант реактора с плоскопараллельными чередующимися положительными и отрицательными электродами; все электроды одинаковой полярности включены параллельно. Реже применяют реакторы с концентрическими цилиндрическими электродами, в которых удастся реализовать конвекцию жидкого электролита за счет вращения одного из электродов. В химических источниках тока иногда применяют электроды в виде двух длинных лент, проложенных сепаратором и совместно намотанных в виде двойной спирали.

Максимальная электрическая мощность и производительность единичной электрохимической ячейки колеблется в широких пределах. Токовые нагрузки электролизеров для электрохимического получения различных веществ в промышленных или опытно-промышленных условиях лежат в пределах 10 А — 200 кА, а для разных вариантов ХИТ — в пределах 10^{-5} А — 10—20 кА. Соответственно различны габариты и масса реакторов, а также линейные размеры электродов (от 5 мм до 3 м).

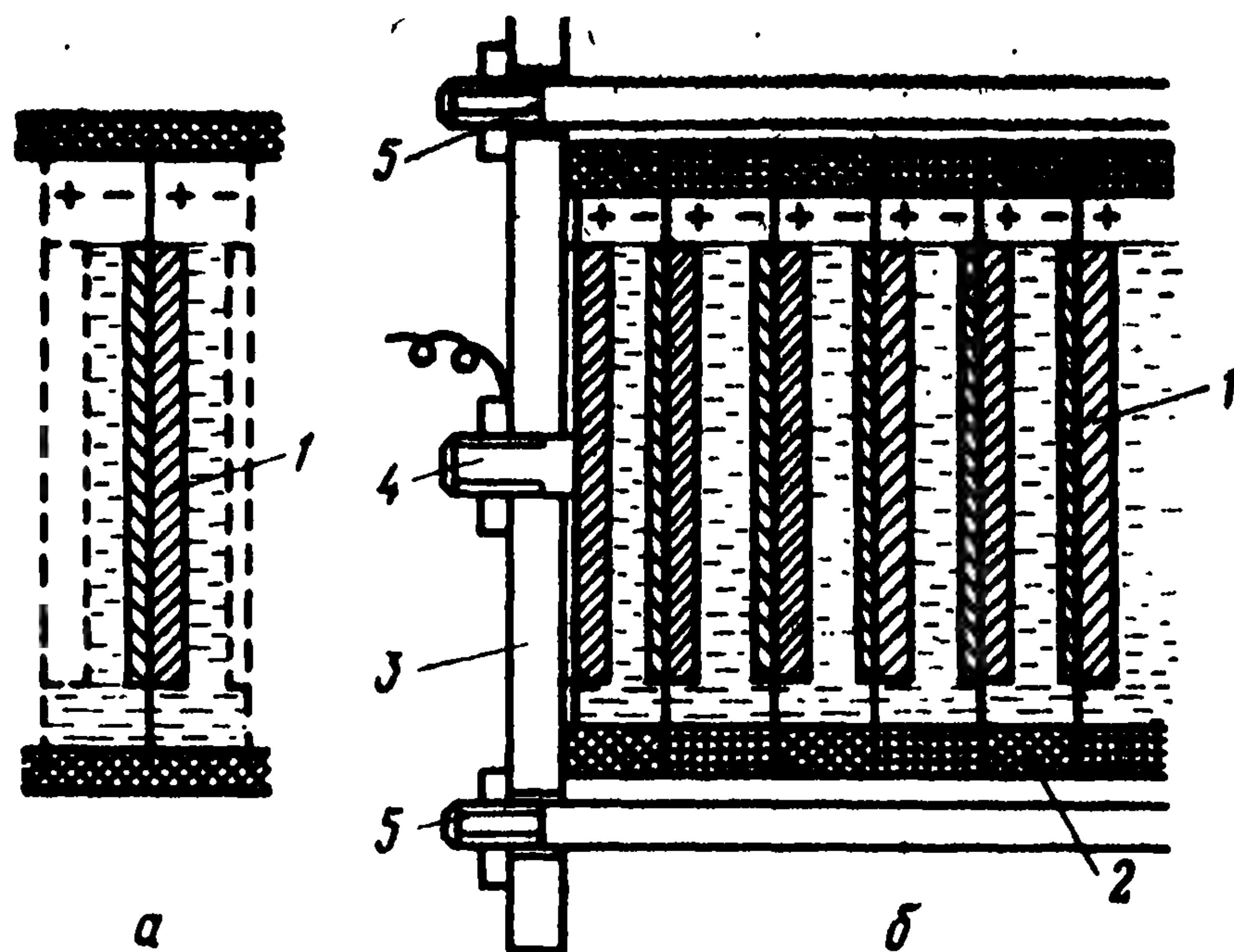
В практических условиях обычно используют не единичные ячейки, а секции (группы, батареи) из определенного числа ячеек, соединенных последовательно, а иногда и параллельно. Число последовательно включенных ячеек определяется напряжением. Крупные электролизные установки содержат обычно до 100 и более отдельных электролизеров и питаются от выпрямительных агрегатов с напряжением до 400 В. В качестве ХИТ часто применяют батареи из отдельных первичных элементов или аккумуляторов, рассчитанные на напряжения 9, 12, 24 В, а иногда и более.

Для последовательного соединения отдельных ячеек в секции положительный вывод каждой ячейки соединяется с помощью межъячеечных шин с отрицательным выводом следующей ячейки.

Возможен другой вариант конструктивного оформления ячеек и секций с использованием так называемых биполярных электродов (рис. 17.1, а). Это составные электроды, одна из сторон которых работает как положительный электрод, а другая — как отрицательный электрод соседней ячейки. Биполяр-

Рис. 17.1. Биполярный электрод (а) и фильтр-прессный реактор (б):

1 — биполярный электрод; 2 — уплотнительные прокладки; 3 — концевая плита; 4 — положительный токовывод; 5 — стяжные болты



ные электроды чередуются с электролитом. По контуру биполярные электроды и электролитные камеры тщательно герметизируются, чтобы не вытекал электролит и чтобы каждая электродная пластина надежно разделяла электролит в двух соседних электролитных камерах. Разделяющие пластины одновременно выполняют роль стенок ячеек и межъячеечных соединений: ток между двумя соседними ячейками проходит через тонкую стенку, сопротивление которой ничтожно мало. Таким образом достигается значительная экономия массы и объема установки.

Существует несколько способов сборки установок с биполярными электродами. В секциях фильтр-прессной конструкции (рис. 17.1, б) блок из электродов и сепараторов для электролитных камер стягивается с помощью концевых плит и стяжных болтов. Герметизация достигается с помощью уплотнительных прокладок, которые при стягивании блока сжимаются. После герметизации камеры заполняются электролитом через специальные тонкие каналы в прокладках или вблизи края электродов; через эти каналы возможна и циркуляция электролита. В химических источниках тока часто применяют блочную конструкцию, в которой отдельный элемент или группу элементов герметизируют путем облицовки пластмассой.

Межэлектродный зазор. Относительный объем электролита на единицу поверхности электродов определяется шириной межэлектродного зазора. В разных вариантах эта ширина колеблется от долей миллиметра до ~ 10 см. Увеличение межэлектродного расстояния приводит к росту омических потерь в электролите. В то же время, если объем электролита слишком мал, то резко изменяются концентрации реагирующих веществ. Часто в реакторе увеличивают объем электролита, разместив его не только между электродами, но и в пространстве над или под электродным блоком. Иногда применяют циркуляцию электролита по внешнему контуру, включающему дополнительную емкость для электролита.

Сепараторы. Почти всегда между разноименными электродами помещают сепараторы (разделители) из диэлектрических материалов, выполняющие разнообразные функции — от механического разделения электродов и предотвращения их случайного взаимного соприкосновения до максимально возможного (без нарушения ионной проводимости) разделения околоанодного и околокатодного объемов электролита — анолита и католита. От сепаратора в решающей степени зависит эффективность работы реактора (подробнее см. разд. 17.2).

Подвод и отвод компонентов реакции. Для длительной работы реактора с реагирующими твердыми электродами (например, в гидроэлектрометаллургии) необходимо предусмотреть возможность периодической смены электро-

дов. Пополнение запаса растворенных в электролите реагентов и отвод растворенных продуктов осуществляют путем коррекции состава электролита — периодической или непрерывной (например, в циркуляционном контуре). Для подвода газообразных реагентов используют газодиффузионные электроды (разд. 17.3). Если в результате реакции газы выделяются (например, при электролизе воды), то возникает опасность газонаполнения электролита, т. е. накопления большого количества газовых пузырьков в межэлектродном пространстве, приводящего к резкому увеличению сопротивления электролита. Для предотвращения этого явления используют разные приемы, в частности, так называемый газолифт — вертикальную естественную циркуляцию жидкого электролита за счет восходящего потока газонаполненного (с меньшей плотностью) слоя электролита вблизи поверхности электрода и нисходящего потока освобожденной от пузырьков жидкости в другом месте. Обильное газовыделение при электролизе жидких растворов связано и с другой опасностью — уносом электролита в виде тумана из мельчайших капель. Поэтому используют специальные каплеотделители, из которых унесенный раствор обратно стекает в реактор.

Масштабный фактор. Реакторы большого объема имеют ряд специфических особенностей. При значительной высоте электродов и больших значениях общего тока в самом электроде возникают омические потери, которые приводят к неравномерному распределению плотности тока (разд. 17.3). Для уменьшения омических потерь в электродах используют специальные токопроводящие каркасы — токоотводы сравнительно большого сечения. Неравномерность распределения тока может усиливаться из-за расслоения раствора электролита, когда в верхней части реактора накапливаются обедненные в результате реакции менее плотные слои электролита, а в нижней части — более плотные.

При увеличении размеров реактора усложняется отвод выделяющейся при реакции теплоты. Это вызывает неравномерное распределение температуры внутри реактора и изменение условий протекания электрохимической реакции в разных его частях. В ряде случаев тепловой режим улучшают использованием охлаждаемых электродов.

Подбор коррозионно-стойких материалов. Используемые в реакторах электролиты — концентрированные растворы кислот, щелочей или солей, расплавы солей и др. — обладают, как правило, высокой коррозионной активностью, особенно при повышенных температурах. В связи с этим конструкционные материалы, как металлические, так и неметаллические должны иметь достаточно высокую коррозионную или химическую стойкость. Универсальным конструкционным материалом для реакторов со щелочными растворами являются малолегированные стали, а с кислыми растворами — высоколегированные стали и другие дорогостоящие материалы. Все более широкое применение для реакторов находят полимерные конструкционные материалы, в том числе такой высокостойкий материал, как фторопласт. Естественно, что коррозионные проблемы имеют особое значение и при выборе достаточно стойких и вместе с тем каталитически активных металлов для нерасходуемых электродов (особенно, анодов).

Массогабаритные показатели. Конструкция любого электрохимического реактора должна быть достаточно компактной. Для химических источников тока, которые используются в нестационарных условиях, основными показателями являются масса или объем установки на единицу вырабатываемой электроэнергии в $\text{кг/кВт}\cdot\text{ч}$ или $\text{дм}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$ или соответствующие обратные параметры удельной энергии на единицу массы или объема. Для электролизеров, устанавливаемых стационарно в специальных помещениях, основным параметром служит производительность (например, значение тока) на единицу площади пола, поскольку этот параметр определяет объем строительных работ.

Как правило, производительность современных электролизеров на единицу объема или на единицу площади пола ниже, чем производительность аналогичных по назначению химических реакторов. Это вызвано тем, что в электрохимических устройствах реакции протекают только на поверхности электродов, в то время, как в химических реакторах они идут практически

во всем объеме. В связи с этим в последнее время ведутся работы по созданию новых вариантов более эффективных электрохимических реакторов.

Использование твердого электролита, в частности полимерного, который одновременно выполняет и роль сепаратора, позволяет значительно уменьшить межэлектродные расстояния и в результате увеличить площадь поверхности электродов на единицу объема реактора. Созданы очень компактные установки для электролиза воды, не содержащие жидкого электролита.

Значительное увеличение площади рабочей поверхности электродов достигается в пористых электродах (разд. 17.3). Такие электроды широко применяют в ХИТ, а в последние годы и в электролизерах. Предпринимаются попытки использования порошковых электродов, представляющих собой довольно толстый слой порошкообразного электродного материала, в который вместе с сепаратором погружается второй — вспомогательный электрод. Ведутся также работы по реакторам с так называемым псевдооживленным (кипящим) слоем, в которых тонкий электродный порошок за счет восходящих потоков жидкости или газа распределяется по всему объему электролита и непрерывно соударяется со специальными электродами-токоотводами.

Экономические показатели электрохимических реакторов определяются многими факторами. Большое значение имеет, в частности, показатель выхода по току. Если исходный реагент является дорогостоящим веществом (например, при электросинтезе ряда органических веществ), то значение имеет также показатель «выход по веществу» — отношение практически получаемого количества продукта к максимально теоретически возможному (по уравнению реакции) при данном количестве затраченного реагента. Для химических источников тока аналогичным показателем является коэффициент использования исходного реагента — отношение количества полученного электричества к максимально теоретически возможному при данном расходе активных материалов.

17.2. СЕПАРАТОРЫ

17.2.1. Назначение, разновидности

Основными функциями сепараторов в электрохимических реакторах являются: а) механическое разделение разноименных электродов и предотвращение их соприкосновения (например, при вибрации) и возникновения между ними электронной проводимости — короткого замыкания; б) предупреждение роста металлических дендритов при электрокристаллизации дендритов и возникновения металлических «мостиков» между электродами; в) затруднение смешения анолита и католита и предупреждение проникновения растворенных веществ, коллоидных частиц или взвесей от одного электрода к другому (такой сепаратор также называют диафрагмой); г) удерживание активной массы на электродах, предупреждение ее выкрашивания и осыпания. При выполнении всех этих функций сепаратор не должен создавать значительного сопротивления ионному току в электролите, не должен препятствовать переносу веществ, участвующих в электродных реакциях, и свободному доступу электролита ко всем участкам электродов. В отдельных случаях сепаратор выполняет также функции электролита-носителя, т. е. удерживает электролит капиллярными силами вблизи поверхности электрода.

Для пространственного отделения электродов друг от друга применяют пластмассовые или эбонитовые палочки, пластмассовый шнур толщиной 2—3 мм или сепараторы в виде листов—

тонких решеток из перфорированного и гофрированного винипласта, тканей из синтетических волокон, стекловолокна или других материалов. В этих сепараторах имеются крупные поры или отверстия (от 0,1 до 5 мм). Они мало экранируют электроды, но и не обладают никакой задерживающей способностью. Другую группу составляют пористые сепараторы с радиусами пор от 2 нм до 100 мкм. Иногда эти сепараторы условно разделяют на пористые (со средним радиусом пор больше 5 мкм) и микропористые (с меньшим радиусом пор). Их применяют в электролизерах и ХИТ. Особую группу сепараторов составляют набухающие мембраны — полимерные материалы, взаимодействующие с водными или неводными растворами. В результате проникновения молекул растворителя в полимерную структуру расстояние между отдельными макромолекулами увеличивается (мембрана набухает), что создает возможность для миграции имеющихся в растворе ионов. Размер пор в таких мембранах не превышает 2 нм.

В пористых сепараторах радиус пор велик по сравнению с молекулярными размерами. Поэтому взаимодействие электролита со стенками пор практически не сказывается на характере прохождения ионного тока через сепаратор: числа переноса отдельных ионов в них сохраняют такие же значения, как и в объеме электролита. В набухающих мембранах сильно выражено специфическое взаимодействие между индивидуальными ионами и макромолекулами. Вследствие этого в них часто наблюдается селективность, выражающаяся в том, что разные ионы при миграции задерживаются по-разному. В результате числа переноса ионов в мембранах отличаются от значений в электролите вне мембраны. В предельном случае определенные виды ионов полностью задерживаются, тогда говорят о полупроницаемых мембранах (см. гл. 5).

Для изготовления сепараторов применяют химически инертные и достаточно устойчивые материалы, например тонковолокнистый хризолитовый асбест. Из него с помощью технологии, принятой в бумажном производстве, изготавливают листы — асбестовый картон. Иногда массу с асбестовыми волокнами наносят на сетчатые электроды. В ХИТ используют пористые диафрагмы из разных синтетических смол — поливинилхлорида и др. Примерами материалов для набухающих мембран являются целлофан (гидратцеллюлоза), полиэтилен с радиационно привитой полиакриловой кислотой, различные виды ионообменных смол. В последнее время в хлорном электролизе и в других областях с успехом используют новый вид химически и термически очень устойчивой ионообменной мембраны на основе перфторированных сульфокатионитных смол (типа «Nafion»).

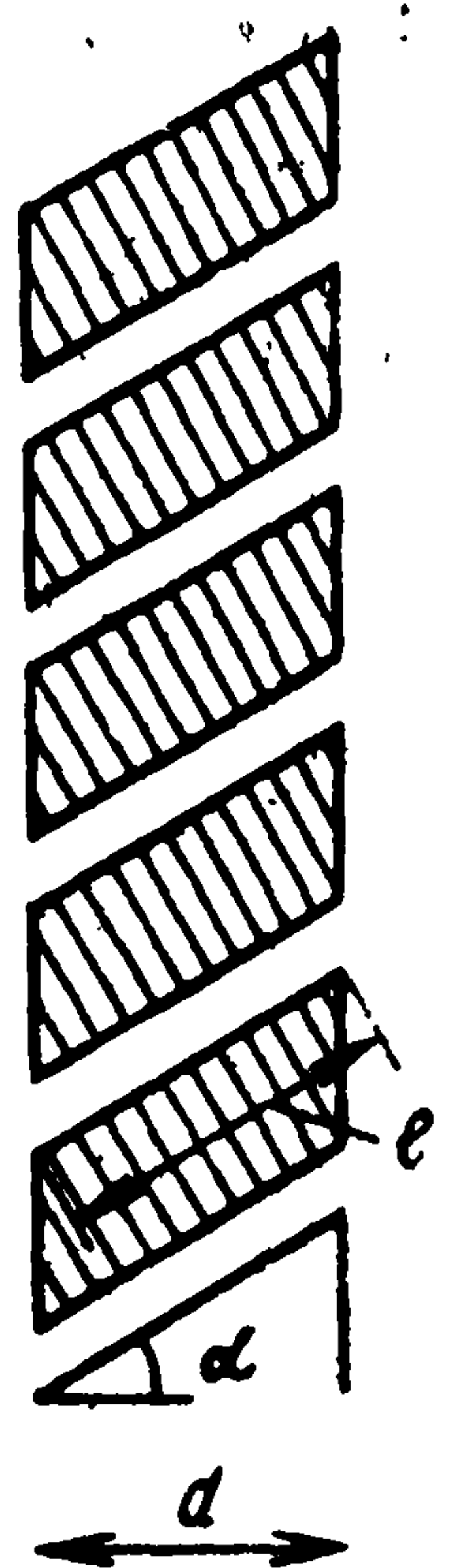
17.2.2. Основные параметры

Влияние на электропроводность электролита. В пористых сепараторах ионный ток проходит через жидкий электролит, на-

Рис. 17.2. Модель сепаратора с цилиндрическими порами

ходящийся в порах сепаратора. Возникает задача расчета сопротивления электролита в порах, если известна электропроводность σ свободного жидкого электролита и пористость сепаратора.

В общем случае такой расчет очень сложен. Рассмотрим простейшую модель сепаратора толщиной d с цилиндрическими порами радиуса r , расположенными параллельно друг другу и полностью смоченными электролитом (рис. 17.2). Пусть l — длина пор, N — число пор (все расчеты проводим для единицы поверхности сепаратора). Отношение $\beta = l/d$ ($\beta \equiv \cos \alpha \geq 1$) характеризует наклон пор и называется фактором извилистости пор. Общий объем пор равен $N\pi r^2 l$, а пористость



$$\xi = N\pi r^2 l/d = N\pi r^2 \beta. \quad (17.1)$$

Сопротивление электролита в порах

$$R_n = l/N\sigma\pi r^2. \quad (17.2)$$

Отношение R_n к сопротивлению слоя электролита такой же толщины $R_\Sigma = d/\sigma$

$$\epsilon \equiv R_n/R_\Sigma = \beta/N\pi r^2 \quad (17.3)$$

называют коэффициентом ослабления проводимости или коэффициентом увеличения сопротивления (иногда также относительным сопротивлением). По определению $\epsilon \geq 1$. Сравнивая уравнения (17.1) и (17.3), можно увидеть, что

$$\epsilon = \beta^2/\xi. \quad (17.4)$$

Коэффициент ϵ растет с уменьшением пористости и ростом извилистости. При постоянных значениях этих параметров он не зависит от радиуса пор: уменьшение радиуса r при сохранении общей пористости компенсируется увеличением числа пор N .

Коэффициент ϵ не зависит от электропроводности электролита. Для практических расчетов полезными является связанное с ϵ значение эффективной электропроводности электролита в сепараторе

$$\sigma_{\text{эф}} = \sigma/\epsilon, \quad (17.5)$$

которое позволяет абстрагироваться от конкретной пористой структуры сепаратора и рассчитать общее сопротивление по его внешним геометрическим размерам.

Реальные пористые сепараторы отличаются от приведенной модели. Экспериментально установлено, что в реальных пористых системах наблюдается зависимость

$$\epsilon \sim \xi^{-m}, \quad (17.6)$$

где $m = 1.8 \div 3.5$ вместо $m = 1$ для описанной модели (закон Арчи)

Для сепараторов в электрохимических реакторах коэффициент ϵ должен быть невелик. Для простых разделителей он колеблется от 1,1 до 1,6, а для пористых и набухающих сепараторов — от 2 до 10 (для этого общая пористость должна быть не менее 50%). Необходимо, чтобы поровое пространство сепаратора полностью и достаточно быстро пропитывалось жидким электролитом.

Диффузия через сепаратор. Точно так же, как и при прохождении тока, уменьшение пористости и увеличение фактора извилистости приводит к замедлению диффузии растворенных компонентов через сепаратор. Значение коэффициента ослабления диффузии $\epsilon_d (= D/D_{эф})$ обычно совпадает со значением коэффициента ослабления проводимости.

Фильтрация жидкости. В зависимости от конкретного типа электрохимического реактора скорость фильтрации жидкого электролита через сепаратор должна быть либо велика (для обеспечения подвода веществ путем конвекции), либо очень мала (для предупреждения смещения анолита и католита). Скорость фильтрации под влиянием внешней силы Δp зависит от пористости. Для модели сепаратора с цилиндрическими порами объемная скорость фильтрации может быть рассчитана по закону Пуазейля

$$v = (N\pi r^4/8l\eta) \Delta p = (\xi r^2/8l\eta\beta) \Delta p, \quad (17.7)$$

где η — вязкость жидкости.

Отсюда видно, что в отличие от электропроводности течение жидкости зависит не только от значений пористости и фактора извилистости, но еще и от абсолютного размера пор. При прочих равных параметрах уменьшение радиуса пор в 10 раз снижает скорость течения жидкости в 100 раз.

17.3. МАКРОКИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

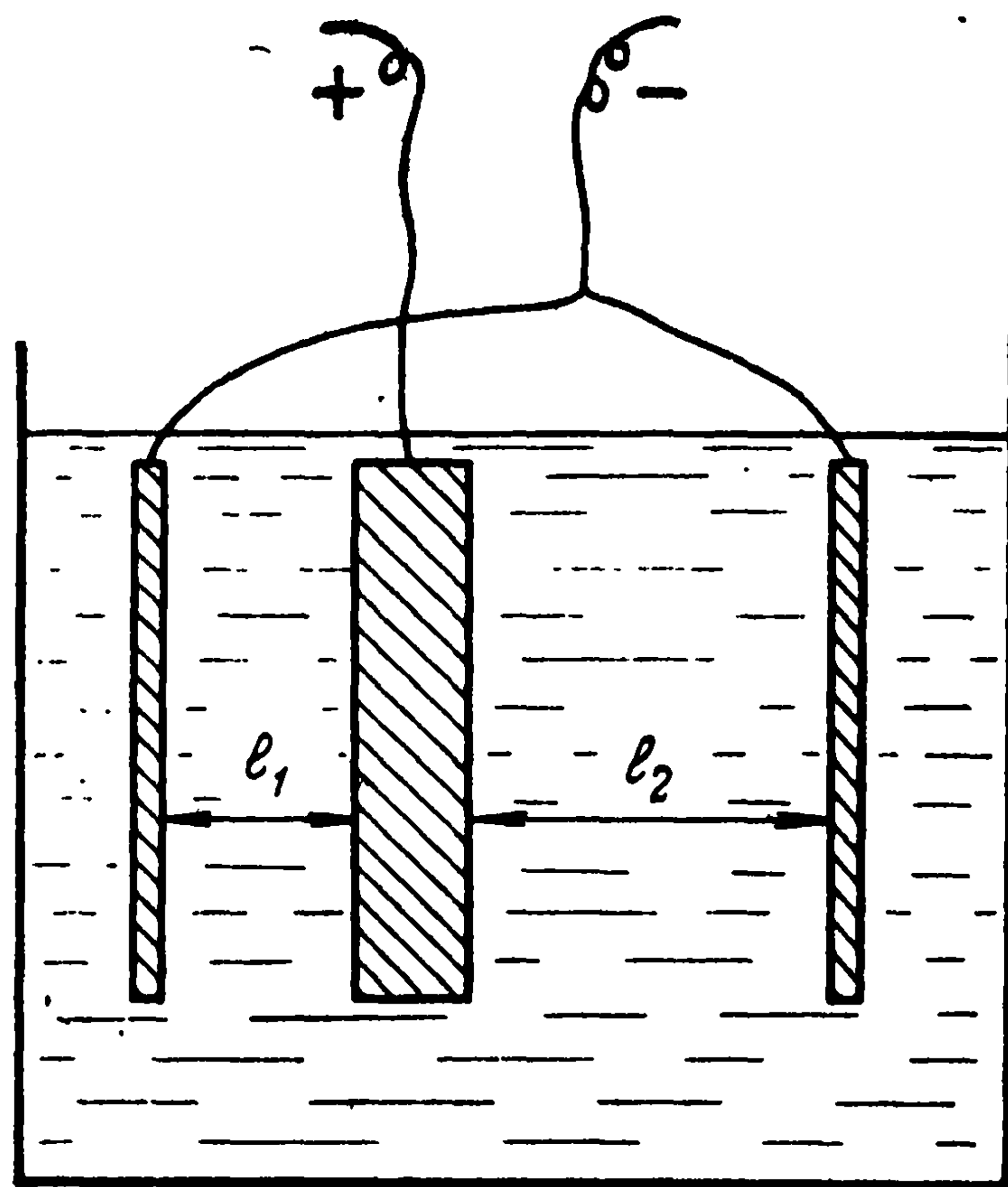
17.3.1. Системы с распределенными параметрами

При прохождении через ячейки электрический ток распределяется не всегда равномерно по всей рабочей поверхности электродов, т. е. плотность тока на разных участках поверхности различна. Неравномерное распределение тока может быть вызвано двумя причинами: неодинаковостью потенциала на разных участках поверхности электрода (из-за различия омического сопротивления между ними и вспомогательным электродом или токовыводом) или неодинаковостью состава электролита (из-за различия условий диффузии). В этих случаях говорят также о неравнодоступности разных участков электрода. Системы, в которых имеют место такие явления, называют системами с распределенными параметрами. Ячейку, в которой ток распределяется равномерно (неравномерно), в гальванотех-

Рис. 17.3. Электрохимическая ячейка с неодинаковыми межэлектродными расстояниями

нике называют ванной с хорошей (плохой) рассеивающей способностью.

Предметом электрохимической макрокинетики является исследование совокупного действия поляризационных характеристик и омических и диффузионных факторов на распределение тока и общую скорость электрохимических реакций в системах с распределенными параметрами.



Рассмотрим ячейку с одним положительным и двумя отрицательными электродами, находящимися на разных расстояниях l_1 и l_2 от положительного (рис. 17.3). Примем для простоты, что поляризация электродов пропорциональна плотности тока $\Delta E = \rho i$ (ρ — суммарное поляризационное сопротивление положительного и отрицательного электродов). Так как напряжение обеих половин ячейки, включенных параллельно, одинаково, сумма омических потерь и поляризации в них тоже должна быть одинаковой.

Омические потери в электролите составляют li/σ . Таким образом,

$$\rho i_1 + l_1 i_1 / \sigma = \rho i_2 + l_2 i_2 / \sigma$$

или

$$i_1 / i_2 = (\rho \sigma + l_2) / (\rho \sigma + l_1). \quad (17.8)$$

Если поляризационное сопротивление и (или) электропроводность малы и $\rho \sigma \ll l$, неравномерность распределения тока максимальна ($i_1 / i_2 = l_2 / l_1$). По мере роста $\rho \sigma$ неравномерность уменьшается и при $\rho \sigma \gg l$ плотность тока в обеих половинах становится одинаковой. Таким образом, рассеивающая способность зависит от параметра $\rho \sigma$: чем он выше, тем равномернее распределение тока. При больших значениях поляризации необходимо заменить ρ на dE/di . Значение этой производной уже не постоянно, а уменьшается с ростом плотности тока; соответственно с ростом плотности тока ухудшается рассеивающая способность.

Рассмотрим пример распределения тока в ячейке с высокими электродами, в которых возникают омические потери напряжения в токоотводе (рис. 17.4, а). Пусть b — ширина, d — толщина, и h — высота токоотвода, σ — электропроводность материала токоотвода. Примем, что электрод работает с обеих сторон (т. е. его рабочая поверхность $S = 2bh$) и что ток отводится равномерно по всей ширине токоотвода к верхней кромке

(сечение токоотвода bd). Плотность тока на высоте x обозначим i_x . Общий ток в токоотводе на этой же высоте I_x , очевидно, равен

$$I_x = 2b \int_0^x i_x dx. \quad (17.9)$$

Омическое падение потенциала на участке от x до $x+dx$ равно

$$d\psi_{\text{ом}} = (dx/\sigma bd) I_x = (2dx/\sigma d) \int_0^x i_x dx, \quad (17.10)$$

а общее падение потенциала в токоотводе от высоты x до верхней кромки электрода ($x=h$), куда присоединен внешний токоотвод, составляет

$$\Phi_{\text{ом},x} = (2/\sigma d) \int_x^h dx \int_0^x i_x dx. \quad (17.11)$$

В данном примере плотность тока распределяется неравномерно по высоте, так как для любой высоты x сумма омических падений и поляризации обоих электродов должна быть одинаковой. В верхних частях электродов, где омические потери меньше, плотность тока максимальна; в нижних частях она уменьшается. Чем больше поляризация, тем равномернее распределение тока.

Наиболее общий вид дифференциального уравнения для распределения потенциала и плотности тока в системе с омическими потерями получается дифференцированием уравнения (17.10). Обозначим площадь рабочей поверхности, отнесенную к единице объема (токоотвода), через s_v ($s_v = 2/d$). Учитывая, что из-за постоянства суммы омических потерь и поляризации (и с учетом знаков) $dE = d\psi_{\text{ом}}$ находим

$$d^2 E dx^2 = (s_v \sigma) i_x. \quad (17.12)$$

Рассмотрим на примере цилиндрической поры (рис. 17.4, б) случай, когда в растворе возникают градиенты концентрации, но когда можно пренебречь омическими падениями потен-

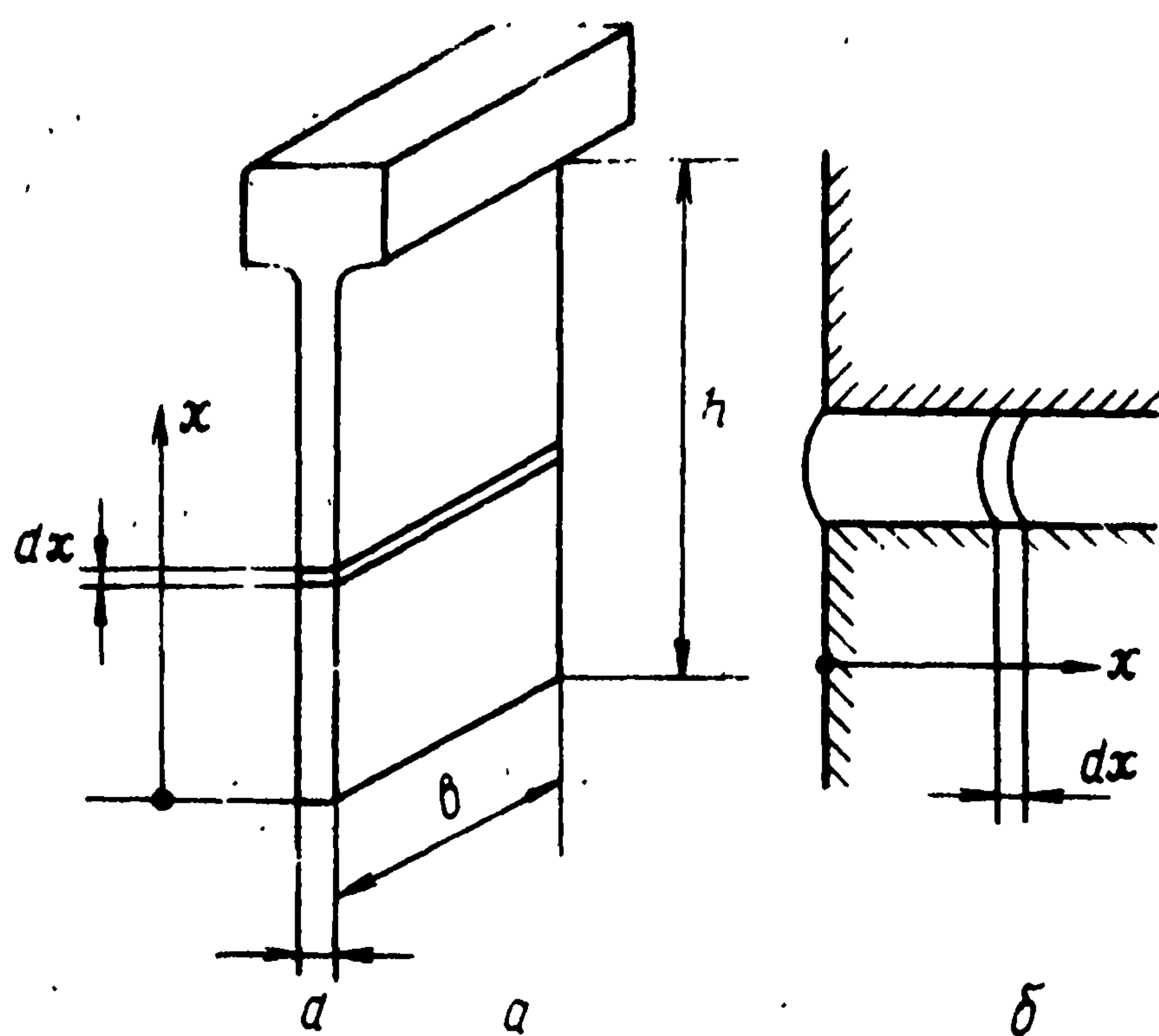


Рис. 17.4. К выводу уравнений для неравномерного распределения тока в плоском электроде (а) и в цилиндрической поре (б)

циала. Пусть Π — периметр поры, A — ее сечение; очевидно, что $s_v \equiv S_n/V = \Pi/A$. В слое раствора на расстоянии x от устья поры градиент концентрации компонента j связан с током I_x , проходящим через слой:

$$I_x = (n/\bar{v}_j) FAD_j (dc_j/dx)_x. \quad (17.13)$$

Общий ток в слое x равен [аналогично (17.9)]

$$I_x = \Pi \int_0^x i_x dx. \quad (17.14)$$

Дифференцируя уравнения (17.13) и (17.14), находим общий вид дифференциального уравнения в системе с концентрационными изменениями

$$d^2c_j/dx^2 = (\bar{v}_j s_v nFD_j) i_x. \quad (17.15)$$

Для решения дифференциальных уравнений (17.12) и (17.15) и для количественного расчета распределения тока необходимо знать зависимости плотности тока соответственно от поляризации при постоянной концентрации реагентов или от концентрации реагентов при постоянной поляризации. Кроме того, необходимо сформулировать граничные условия. Примеры таких расчетов приведены ниже.

17.3.2. Классификация пористых электродов

Пористые электроды имеют большую площадь истинной внутренней поверхности S_n по сравнению с внешней геометрической поверхностью S , т. е. обладают большим фактором шероховатости $\gamma \equiv S_n/S$ (параметры γ и s_v связаны соотношением $\gamma = s_v d$). Они позволяют реализовать большие токи при относительно небольшой поляризации.

В жидкостных пористых электродах все поры заполнены жидким электролитом — раствором или расплавом. Электроды, у которых часть пор заполнена газом, называют газожидкостными (если газ вступает в реакцию) или жидкостно-газовыми (если газ образуется в результате реакции). Если электрод является нерасходуемым и в реакции химически не участвует, то его пористая структура за время работы не изменяется (или изменяется очень медленно в результате вторичных процессов старения). Структура электрода, участвующего в реакции, меняется непрерывно.

В порах электродов практически нет естественной конвекции жидкости. Существуют два способа подачи растворенных в жидкости компонентов реакции с наружной поверхности к внутренним реакционным зонам (или отвода продуктов реакции в обратном направлении): а) путем диффузии в неподвижной жидкости (диффузионный электрод) и б) вместе с потоком жидкости, проходящим через пористый электрод под действием

внешней силы (проточный электрод). В отдельных случаях пористый электрод работает только с одной стороны — фронтальной, обращенной к вспомогательному электроду; вторая (тыльная) сторона служит для подвода реагентов. В частности, если реагентом является газ, то он обычно подается в реакционную зону с тыльной стороны электрода. Электрод такого типа называют газодиффузионным.

17.3.3. Жидкостные диффузионные электроды

Обозначим внешнюю (габаритную) плотность тока пористого электрода через i . Если бы вся внутренняя поверхность работала равномерно, значение i было бы в γ раз больше, чем плотность тока гладкого электрода i_0 , работающего при той же поляризации и в электролите того же состава. На практике такой случай встречается редко, чаще i меньше максимального значения $i_{\max} = \gamma i_0$. Отношение этих параметров

$$h = i/i_{\max} = i/\gamma i_0 \quad (17.16)$$

называют коэффициентом эффективности пористого электрода.

Пористый электрод представляет собой систему с распределенными параметрами, и снижение эффективности связано с тем, что разные точки внутри электрода неравнодоступны для электродной реакции. В находящемся в порах электролите возможны омические падения потенциала, а также концентрационные градиенты. Поэтому локальная плотность тока $i_{s,x}$ (расчитанная на единицу площади истинной поверхности) различна на разных глубинах x пористого электрода. Она максимальна вблизи наружной поверхности ($x=0$) и падает по мере продвижения в глубь электрода.

Математический расчет распределения плотности тока по глубине довольно сложен, поэтому ограничимся разбором наиболее простых случаев, чтобы осветить основные качественные закономерности. Рассмотрим процессы в пористом электроде толщиной d , работающем с одной стороны. Плотность тока, генерируемую на глубине x в единице объема, обозначим $i_{v,x}$; очевидно, что $i_{v,x} = s_v i_{s,x}$.

Обсудим частный случай наличия только омических падений потенциала в отсутствие концентрационных градиентов. Распределение плотности тока по глубине можно найти интегрированием дифференциального уравнения (17.12) с граничными условиями.

$$(\Delta E)_{x=0} = (\Delta E)_0; \quad (dE/dx)_{x=d} = 0. \quad (17.17)$$

Первое условие означает, что поляризация электрода в целом (измеренная на его фронтальной поверхности, где $x=0$) задана и равна $(\Delta E)_0$. Согласно второму условию градиент потенциала вблизи тыльной поверхности отсутствует, так как

здесь общий ток, текущий в сторону фронтальной поверхности, мал.

Для решения уравнения (17.12) необходимо еще знать зависимость плотности тока от поляризации. Вначале рассмотрим более простой случай малых поляризаций, когда справедлива линейная зависимость (6.7) с кинетическим параметром ρ .

Решение дифференциального уравнения для данных условий приводит к следующему выражению для распределения локальной плотности тока по глубине электрода:

$$i_{S,x} = i_0 \operatorname{ch} [(d - x)/L_{OM}] / \operatorname{ch} (d/L_{OM}), \quad (17.18)$$

где

$$L_{OM} \equiv \sqrt{\rho \sigma_{\text{эф}} / s_V}; \quad i_0 = (\Delta E)_0 / \rho. \quad (17.19)$$

Кривые зависимости плотности тока от x для двух значений толщины электродов представлены на рис. 17.5. Параметр L_{OM} имеет размерность длины; его называют характерной длиной омического процесса. Он примерно соответствует глубине x , при которой локальная плотность тока уменьшается в e ($\approx 2,72$) раз. Таким образом этот параметр служит удобной характеристикой затухания процесса в глубине электрода.

Внешнюю плотность тока можно рассчитать интегрированием объемной плотности тока $i_{V,x}$ по толщине электрода:

$$i = s_V \int_0^d i_{S,x} dx = i_0 L_{OM} s_V \operatorname{th} (d/L_{OM}). \quad (17.20)$$

Подставляя уравнение (17.20) в (17.16), находим

$$h = \operatorname{th} (d/L_{OM}) / (d/L_{OM}). \quad (17.21)$$

Отсюда видно, что если $d \leq L_{OM}$ («тонкий» электрод), то $h \rightarrow 1$, электрод работает равномерно по всей глубине и ток определяется только кинетикой электрохимической реакции — внутрикинетический режим работы электрода. Если же $d \geq L_{OM}$

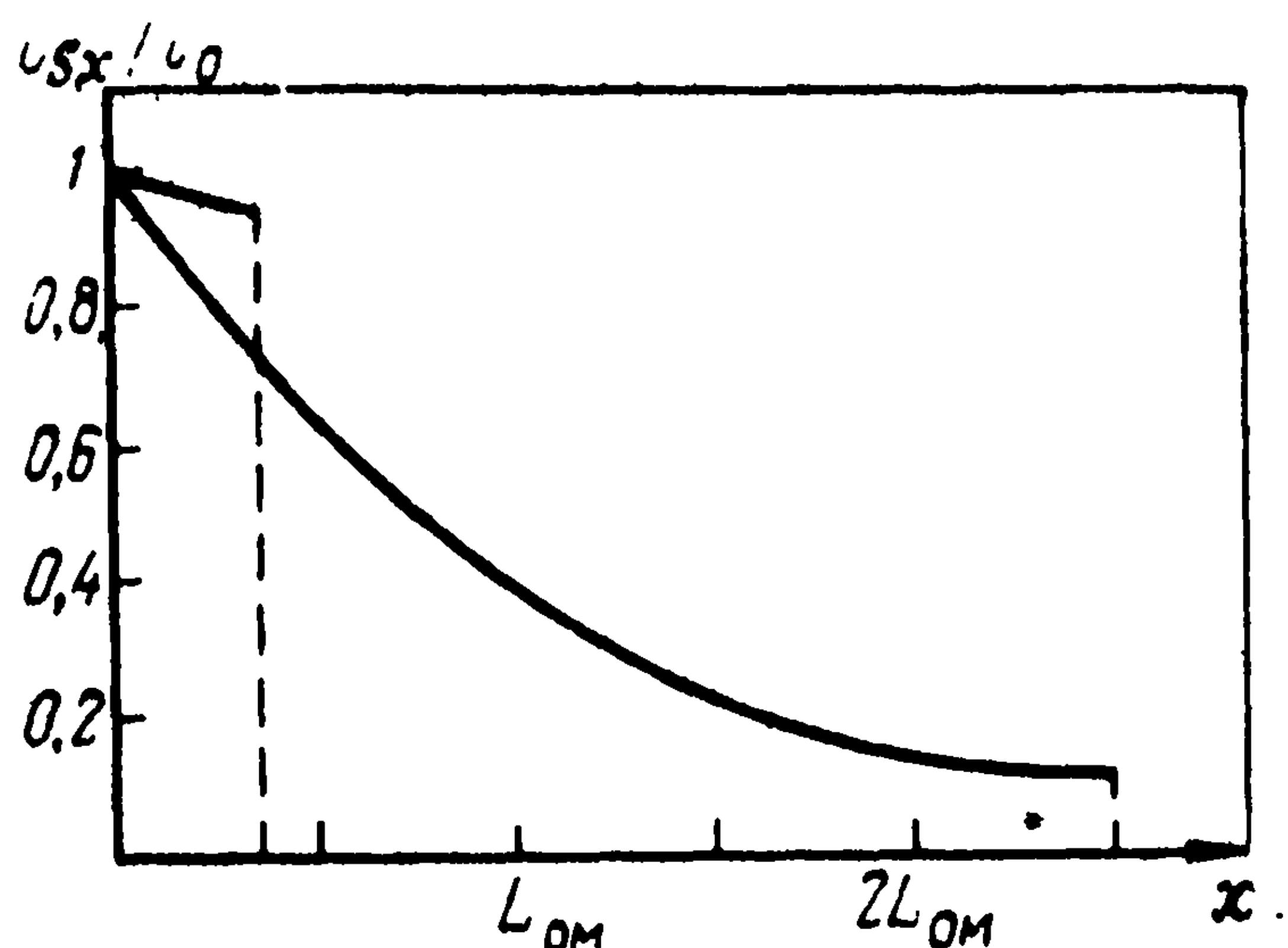


Рис. 17.5. Распределение плотности тока по толщине пористого электрода [по уравнению 17.18)] для двух значений толщин электрода: $d_1 = 0,33 L_{OM}$, $d_2 = 2,5 L_{OM}$

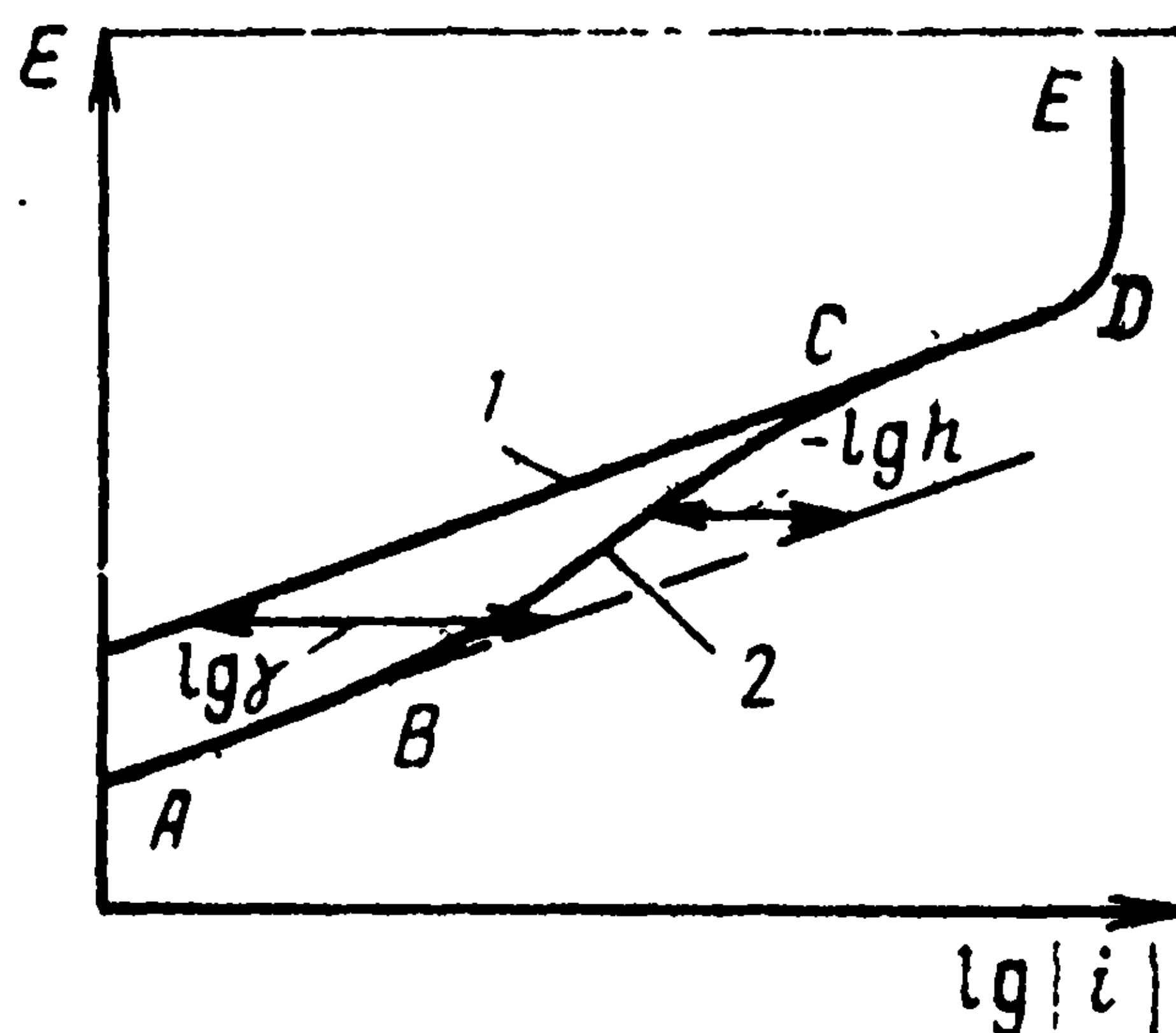


Рис. 17.6. Схема поляризационных кривых на гладком (1) и пористом электродах (2)

(«толстый» электрод), то значение h уменьшается — внутриомический режим работы электрода. Слои электрода за пределами толщины $(2-3) L_{ом}$, из-за омических падений потенциала практически не вносят вклада в общий ток. При очень малом значении $L_{ом}$ процесс полностью «вытесняется» на наружную поверхность и внутренние участки электрода почти не работают.

Согласно уравнению (17.18) относительное распределение плотности тока по глубине $i_{s,x}/i_0$ не зависит от абсолютного ее значения. Однако при возрастании плотности до значений, когда поляризация уже отклоняется от линейной зависимости (6.7), это положение нарушается и факторы $L_{ом}$ и h начинают уменьшаться. На рис. 17.6 представлены поляризационные кривые для гладкого и пористого электродов с фактором шероховатости $\gamma=100$. В качестве примера выбрана система, которая при малых токах работает во внутрикинетическом режиме, т. е. при $h=1$. В этой области токов (отрезок AB на кривой 2) расстояние между кривыми постоянно и равно логарифму фактора шероховатости. По мере увеличения тока из-за возрастающего влияния омических факторов значение h начинает уменьшаться и кривые сближаются. Область внутриомического режима расположена между точками B и C . Характерно, что в этой области коэффициент наклона поляризационной кривой в 2 раза больше, чем в случае с гладким электродом. При дальнейшем увеличении тока процесс вытесняется на внешнюю поверхность и пористый электрод теряет свои преимущества (внешнекинетический режим, отрезок CD ; внешнEDIффузионный режим, отрезок DE).

Если учитывать только концентрационную поляризацию в порах, а не омические градиенты потенциала, то необходимо использовать уравнение типа (17.15). Решение этого уравнения для реакции первого порядка ($i_{s,x}=nFh_m c_{j,x}$) приводит к таким же уравнениям, как (17.18) для распределения процесса в глубь электрода и (17.20) для общего тока. Скорость затухания зависит от характерной длины диффузионного процесса:

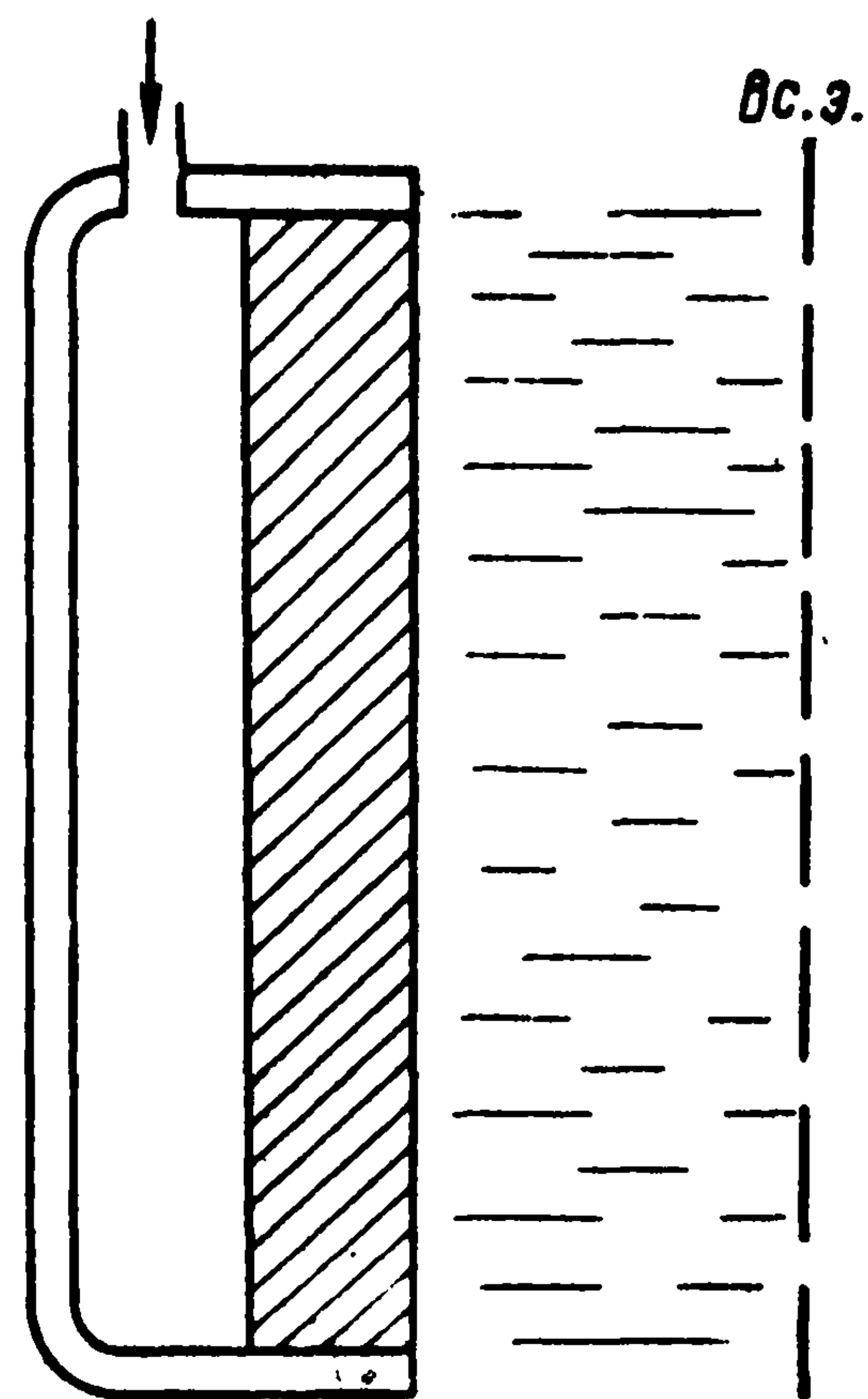
$$L_{диф} = \sqrt{nFD_{эф}/s\gamma h_m}. \quad (17.22)$$

В отличие от предыдущего случая из-за зависимости h_m от поляризации значение $L_{диф}$ уменьшается с ростом тока не только в области больших, но и в области малых поляризаций. Если будет $d \geq L_{диф}$ (в частности при значительной поляризации), то электрод работает во внутридиффузионном режиме.

17.3.4. Газодиффузионные электроды

Растворимость большинства газов в растворах мала, поэтому для реакций с газообразными реагентами (в частности, в топливных элементах и других ХИТ) обычно используют газодиффузионные электроды, которые с одной (фронтальной) стороны

Рис. 17.7. Схема газодиффузионного электрода



контактируют с электролитом, а с другой (тыльной) — с газовой камерой (рис. 17.7). Поровое пространство таких электродов частично заполнено жидкостью, частично — газом. Электрохимические реакции протекают главным образом под тонкой пленкой электролита, образующейся на стенках пор вблизи таких мест, где встречаются газовые и жидкостные поры — вблизи так называемых трехфазных границ раздела. В этих зонах создаются оптимальные условия одновременного доступа газа (через толщу пленки) и растворенных компонентов реакции (вдоль пленки). Для обеспечения высокой эффективности электродов необходимо максимально увеличить протяженность этих зон, что достигается при определенном соотношении газовых и жидкостных пор. Кроме того, необходимо достаточно равномерное их распределение по объему электрода.

Большинство электродных материалов гидрофильны и хорошо смачиваются водными растворами. Для создания и поддержания оптимального соотношения газа и раствора в электроде применяют два способа. Первый из них заключается в том, что в газовой камере создается некоторое избыточное давление газа. За счет этого жидкость вытесняется из более крупных пор, в то время, как в более мелких порах она продолжает удерживаться капиллярными силами. По второму способу электрод частично гидрофобизируют путем введения в него гидрофобных веществ (например, мелких частиц фторопласта). При этом электролит проникает только в такие поры гидрофильного электродного материала, в которых концентрация гидрофобных частиц мала...

Макрокинетика процессов в газодиффузионных электродах аналогична макрокинетике в жидкостных электродах. Однако при расчетах необходимо учитывать, что электрический ток и растворенные частицы переносятся только через ту часть порового пространства, которая заполнена электролитом, в то время как подача газа осуществляется главным образом не путем диффузии через жидкость, а путем течения через газовые каналы.

Глава 18

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ДРУГИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

18.1. РЕАГИРУЮЩИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Электрохимические системы с реагирующими металлическими электродами широко применяют в химических источниках тока, в электрометаллургии, в гальванотехнике и в других областях. Коррозия металлов — пример типичного процесса на реагирующем металлическом электроде.

На большинстве металлов при контакте с электролитом, содержащим ионы данного металла, сравнительно легко устанавливается равновесный потенциал реакции разряд — ионизация металла



или в случае электродов второго рода реакции типа



(A^- — анион, например OH^- , Cl^- , $1/2 SO_4^{2-}$ и т. д.).

Если металл погрузить в раствор электролита, где нет ионов данного металла, то теоретически равновесный потенциал сильно сдвигается в отрицательную сторону. Однако вскоре в результате саморастворения металла вблизи его поверхности накапливается некоторое количество ионов. Условно можно считать, что равновесный потенциал такого электрода соответствует концентрации ионов данного металла около 10^{-6} М. В случае электродов второго рода раствор практически всегда насыщается ионами металла, и потенциал соответствует заданной концентрации анионов [уравнение типа (3.50)].

В случае необходимости можно изменить равновесный потенциал металла, добавляя в раствор электролита комплексообразователи [см. уравнение (3.53)].

В водных растворах некоторые металлы термодинамически неустойчивы, так как их равновесный потенциал отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе. На таких электродах возможно протекание сопряженных реакций анодного растворения металла и катодного выделения водорода, их бестоковый потенциал может быть сдвинут в положительную сторону от равновесного значения (см. разд. 13.7).

По значениям тока обмена i^0 (или стандартной константы скорости k^0) и поляризации при протекании реакций растворения или осаждения металла в растворах простых солей (сульфатов, хлоридов и т. п.) металлы можно условно разделить на две группы: металлы с большой поляризуемостью (малым током обмена) — металлы группы железа, платины, хром, марганец, и металлы с малой поляризуемостью (большим током об-

мена) — остальные металлы. Для второй группы металлов константа k° имеет значения порядка 10^{-4} — 10^{-2} м/с, а соответственно ток обмена $i^\circ = 1 \div 100$ кА/м². При плотностях тока до 1 кА/м² значение активационной поляризации для этих металлов не превышает 20 мВ. Для металлов первой группы значения k° и i° на 2—4 порядка меньше, и значения поляризации доходят до нескольких десятых долей вольта.

Реакции на реагирующих металлических электродах связаны со структурными изменениями — разрушением или образованием кристаллической решетки металла и в некоторых случаях других твердых компонентов реакции (оксидов, солей и т. д.). Для того чтобы проанализировать влияние этих структурных изменений, необходимо знать исходную структуру металла и его поверхности.

Твердые металлы, полученные при остывании расплава, имеют зернистую структуру. Они состоят из мелких кристаллитов, беспорядочно ориентированных в пространстве. Размер отдельных кристаллитов (зерен) колеблется от 10^{-7} м (мелкозернистая структура) до 10^{-3} м (крупнозернистая структура). Кристаллическая структура отдельных зерен, как правило, не идеальна. В ней имеются разного рода дефекты: вакансии в узлах, атомы или ионы в междоузлиях, дислокации — сдвиги или искривления решетки. В межкристаллитной зоне иногда развиваются микротрещины.

Поверхность металла имеет поликристаллическое строение и довольно сложный рельеф: из-за разной ориентации кристаллитов на поверхность выступают различные кристаллографические грани: гладкие грани с низким кристаллографическим индексом и «ступенчатые» грани с высоким индексом. В отдельных случаях может образоваться поверхностная текстура с преимущественным выходом определенного вида граней. На поверхность выступают также микротрещины и различные дефекты кристаллической структуры — дислокации и др.

Таким образом, отдельные атомы (ионы) на поверхности металлов находятся в разных геометрических и, следовательно, энергетических условиях. Вместе с тем частицы на поверхности имеют, как правило, некоторую подвижность. В результате их поверхностной диффузии исходная структура поверхности может измениться и перейти в более устойчивое состояние. При контакте с раствором электролита этот процесс ускоряется из-за постоянного обмена через раствор: растворения частиц с наиболее активных мест и осаждения их в других местах.

При механической обработке металла изменяется как объемная, так и поверхностная структура. При резании, шлифовке, полировке или других видах обработки поверхностный слой деформируется, в нем увеличивается количество дефектов. При достаточно большом усилии происходит «затирание» поверхности с образованием почти аморфного слоя толщиной до 100 нм. Искривление кристаллической решетки под этим слоем распространяется на глубину до десятых долей миллиметра («наклеп» поверхности). Кристаллическое состояние поверхности может быть восстановлено осторожным отжигом или электрохимической полировкой (разд. 18.6).

Большое значение для исследования различных электрохимических явлений имели бы измерения не на поликристаллической поверхности, а на определенных гранях достаточно крупных монокристаллов данного металла. К сожалению, получение «чистых» граней и работа с ними — довольно сложная задача. В контакте с раствором из-за наличия обмена на такой грани могут появиться участки или ступени других граней. Поэтому пока еще мало надежных данных об электрохимических свойствах отдельных граней и их отличии от свойств поликристаллической поверхности.

Электрохимические процессы с участием металлов — разряд ионов и ионизацию атомов металла — можно изучить в условиях, не усложненных структурными изменениями, если вместо твердого металла использовать электроды из расплавленного металла (при повышенных температурах и в неводных электролитах) или из жидкой амальгамы данного металла.

18.2. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

При анодной поляризации металлического электрода в водных растворах возможны разнообразные электрохимические реакции: а) анодное растворение (окисление) металла с образованием растворимых [реакция (18.1)] или нерастворимых [реакция (18.2)] продуктов реакции;

б) образование поверхностных адсорбционных и фазовых оксидных или солевых слоев (пленок);

в) анодное окисление компонентов раствора, например, органических примесей;

г) анодное выделение кислорода (в хлоридсодержащих растворах также анодное выделение хлора).

Каждая из этих реакций протекает в своей характерной области потенциалов. Может иметь место параллельное протекание нескольких реакций. Реакции окисления компонентов раствора и выделения кислорода и хлора будут рассмотрены в гл. 19, реакции образования поверхностных слоев — в разд. 18.3. В данном разделе обсудим реакции анодного растворения металлов.

Для металлов с малой поляризуемостью форма поляризационной кривой определяется главным образом концентрационной поляризацией. В случае сильно поляризуемых металлов, когда можно измерить активационную поляризацию с достаточной точностью, поляризационная зависимость обычно выражается уравнением типа (6.3) — уравнением Тафеля. Для металлов, образующих многовалентные ионы, значение коэффициента наклона b' в этом уравнении часто лежит в пределах 30—60 мВ.

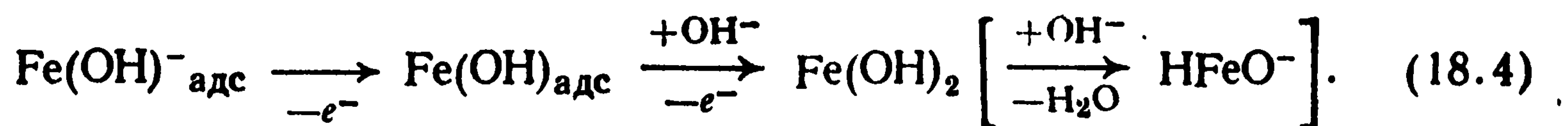
Для реакций анодного растворения металлов характерна сильная зависимость скорости от состава раствора, в частности, от природы и концентрации анионов (Я. М. Колотыркин, 1955 г.). При добавлении поверхностно-активных анионов скорость увеличивается. Отсюда следует, что первой стадией реакции анодного растворения металла является стадия адсорбции аниона с образованием химической связи с атомом металла. Эта связь облегчает последующие стадии отрыва атома (иона) из кристаллической решетки и его сольватации. Стадия адсорбции может быть связана с одновременным поверхностным перемещением растворяемого атома в более выгодное положение (например, из положения 3 в положение 1, см. рис. 15.4), где облегчено образование адсорбционных и сольватационных связей.

Для растворения железа в щелочном растворе скорость, в первом приближении, пропорциональна концентрации ионов OH^- . Первую стадию этой реакции обычно изображают в виде



За этой стадией следуют стадии переноса электронов и присоединения дальнейших ионов гидроксила вплоть до образования

конечных продуктов реакции



Для металлов со значительной активационной поляризацией структурная неоднородность поверхности влияет на процесс анодного растворения. Как правило, участки с нарушенной структурой растворяются быстрее упорядоченных участков. В ряде случаев это приводит к выкрашиванию кристаллитов с поверхности электрода с образованием металлического шлама.

Если металл образует ионы разной зарядности (металлы переменной валентности), то возможны своеобразные явления. Так, в случае меди образуются ионы Cu^+ и Cu^{2+} , между которыми устанавливается равновесие дисмутации (3.59). В равновесном состоянии (в частности, при равновесном потенциале электрода) активности этих ионов связаны между собой через значение константы равновесия $a_{\text{Cu}^{+2}}/a_{\text{Cu}^{+}} = K = 8,2 \cdot 10^{-7}$. При анодной поляризации электрода и сдвиге потенциала в положительную сторону относительное количество первично образующихся ионов Cu^+ увеличивается. Попадая в раствор, избыточные ионы подвергаются дисмутации с образованием ионов Cu^{2+} и мелкодисперсной меди, оседающей на дно ячейки в виде шлама. Таким образом, на образование иона Cu^{2+} через ион Cu^+ расходуются два атома меди, один из которых уходит в шлам. По этой причине эффективный коэффициент использования медного анода меньше единицы.

Аналогичная картина наблюдается и у некоторых металлов, не образующих устойчивых ионов переменной валентности. При анодном растворении магния первично образуются ионы Mg^+ . В отличие от ионов Cu^+ они не подвергаются дисмутации, а, являясь сильным восстановителем, взаимодействуют с водой по реакции



В данном случае на образование одного иона Mg^{2+} расходуются один атом магния, однако расход магния по току увеличивается вдвое — один атом магния из двух затрачивается не на генерацию электронов, а на выделение водорода.

При смещении потенциала магниевое электрода в положительную сторону растет скорость образования ионов Mg^+ , вместе с ней растет скорость реакции (18.5). Таким образом, скорость выделения водорода по мере увеличения анодной поляризации магния не падает (см. разд. 13.7), а увеличивается. Это явление получило название отрицательного дифференц-эффекта.

Явления при анодном растворении сплава двух металлов М и N (где М — более электроотрицательный металл) зависят от характера сплава. В случае гетерогенного сплава оба компонента растворяются самостоятельно, каждый по своим закономерностям. В интервале между равновесными потенциалами

обоих металлов возможно фракционное растворение металла М. Если содержание его в сплаве невелико, то через некоторое время образуется чистая поверхность металла N. Если же содержание его велико, то частицы металла N теряют связь с основой, выкрашиваются и выпадают в шлам. В случае гомогенного сплава в интервале между равновесными потенциалами сплава и металла N растворяются оба металла. Однако образовавшиеся ионы N^{z+} могут обратно разряжаться и осаждаться в виде чистого металла, а не сплава. Обычно металл, в этих условиях тоже переходит в шлам.

18.3. ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

При анодной поляризации металлов параллельно с реакцией их растворения по реакции типа (12.11) почти всегда образуются поверхностные слои адсорбированного кислорода, а также фазовые слои (пленки) из оксидов или солей металла. Кислородсодержащие слои часто возникают также при контакте металла с раствором (без анодной поляризации), а также при контакте его с воздухом — воздушно-окисленное состояние поверхности.

Первая стадия образования оксидного слоя — адсорбция (хемосорбция) кислорода. На платине процесс на этой стадии прекращается и на ее поверхности находится в зависимости от условий незаполненный или заполненный монослой адсорбированного кислорода. На других металлах образование слоя продолжается. После того, как толщина δ достигает 2—3 атомных размеров, слой превращается в отдельную поверхностную фазу кристаллического (реже аморфного) строения со свойствами, аналогичными свойствам соответствующих объемных оксидов.

В зависимости от структуры металла и оксида поверхностный фазовый слой имеет разнообразный характер. На некоторых металлах (цинк, кадмий, магний и др.) образуются рыхлые высокопористые слои, достигающие значительных толщин. На других металлах (алюминий, висмут, титан и др.) образуются плотные малопористые или беспористые слои, толщина которых не больше 1 мкм. В ряде случаев (например, на железе) образуются сплошные пленки, в которых под влиянием структуры металла-подложки, а также из-за действия поверхностных химических сил кристаллическая решетка искажена. Физико-химические и термодинамические параметры таких пленок отличаются от параметров обычных объемных оксидов. Из-за наличия внутренних напряжений деформированной решетки такие пленки устойчивы только при незначительной толщине, примерно до 3—5 нм.

На поверхности металлических электродов, как правило, одновременно образуются различные виды оксидных слоев, например, пористые фазовые слои над адсорбционными слоями.

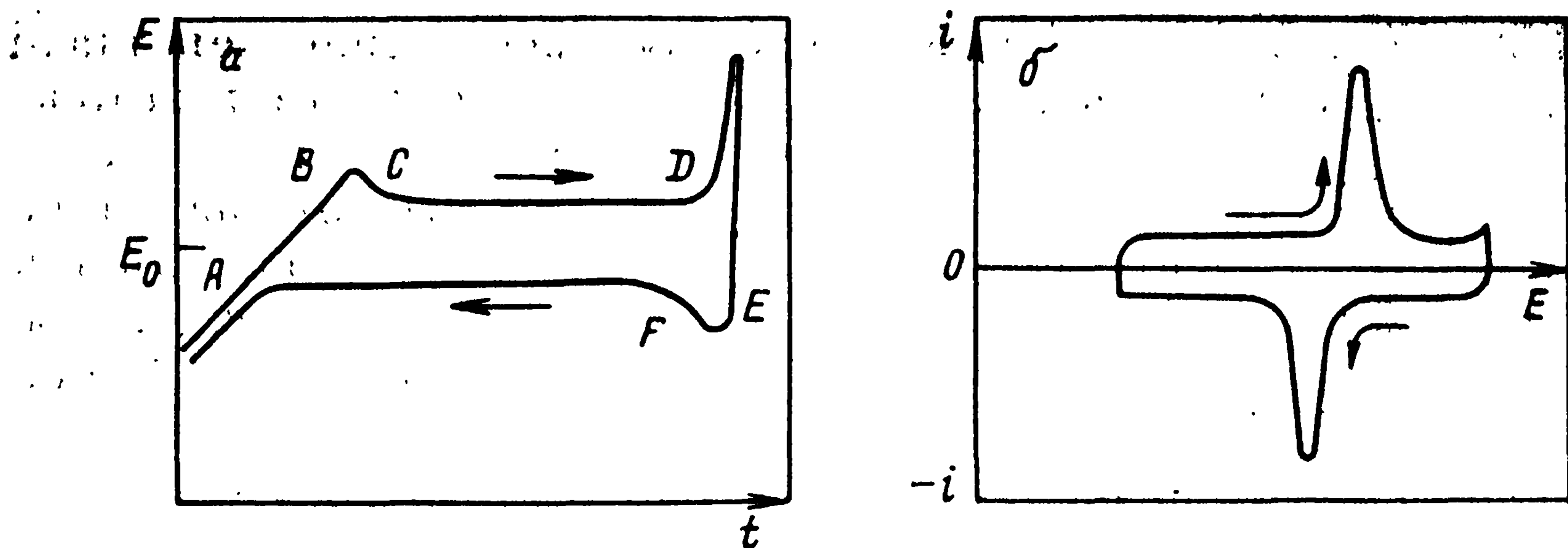


Рис. 18.1. Кривые заряжения при образовании адсорбционного слоя атомов кислорода и фазового оксидного слоя:

a — гальваностатическая; *б* — потенциодинамическая

Часто происходят процессы старения оксидных слоев — изменения их свойств во времени или перехода из одного вида в другой.

На многих металлах оксидный слой при достаточно большой катодной поляризации восстанавливается, однако в некоторых случаях (на титане, тантале и др.) он не может быть удален электрохимическими средствами. Чистую, неокисленную поверхность металла можно получить термическим восстановлением в атмосфере водорода или механическим снятием поверхностного слоя металла в среде (газ или раствор), тщательно освобожденной от кислорода.

Если на поверхности не протекают посторонние реакции (анодного растворения металла или выделения кислорода, катодного выделения водорода), анодное образование и катодное восстановление оксидного слоя можно изучать методом снятия кривых заряжения. На рис. 18.1, *a* в схематичном виде представлен анодный и катодный ход гальваностатических кривых заряжения. На начальном участке *AB* анодной кривой образуется адсорбционный слой атомов кислорода; этот отрезок аналогичен кислородному участку анодной кривой заряжения на платине (см. рис. 12.13). После того, как достигнут определенный потенциал, начинается образование и рост фазового оксидного слоя. В начальной стадии обычно наблюдается заброс потенциала в положительную сторону (участок *BC*), связанный с затруднением образования зародышей новой фазы. Далее потенциал, как правило, мало меняется; из-за поляризации он несколько более положителен равновесного потенциала данной фазы. После прекращения роста слоя (точка *D*) потенциал резко смещается до более положительного значения, при котором начинается другая реакция, например, выделения кислорода. При катодном ходе после первоначального заброса потенциала в отрицательную сторону (участок *EF*) оксидный слой тоже восстанавливается при практически постоянном потенциале, несколько более отрицательном равновесного потенциала. На по-

тенциодинамической кривой заряжения в области образования и восстановления оксидного слоя возникают узкие, высокие пики тока (рис. 18.1, б).

На некоторых металлах кривые заряжения имеют другой характер: вместо горизонтальной площадки гальваностатические кривые имеют наклонный ход, увеличивается гистерезис между анодными и катодными участками, пики тока на вольтамперометрических кривых становятся менее острыми.

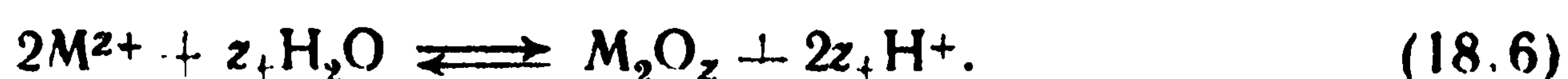
При анодной поляризации оксидные слои могут образоваться и в таких растворах, в которых они растворимы, в частности, в кислых. В этом случае стационарная толщина слоя определяется равновесием между скоростью электрохимического образования и химического растворения слоя. После отключения тока такой слой через какое-то время исчезает.

Оксидные слои толщиной меньше 0,4 мкм недоступны визуальному наблюдению. Их толщина может быть измерена эллипсометрическим методом, основанным на определении изменения поляризации при отражении пучка плоскополяризованного света от поверхности. Количество кислорода, содержащегося в слое, можно определить по длине горизонтального участка катодной гальваностатической кривой заряжения. Однако всеми этими методами измеряют только усредненные значения, поскольку не учитывается возможная неравная толщина слоя.

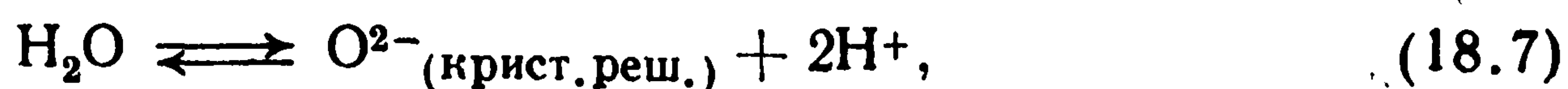
Многие виды оксидных слоев имеют некоторую не очень большую электропроводность — до 10^{-4} — 10^{-3} См/м. Проводимость может иметь как катионную (по ионам M^{z+}), так и анионную (по ионам O^{2-} или OH^-) или смешанную ионно-электронную природу. Часто ток протекает по полупроводниковому дырочному механизму; соответственно отличают оксиды с проводимостью *p*-типа и *n*-типа. Электронная проводимость наблюдается для оксидных слоев на металлах группы железа и на хrome.

Поведение металлических электродов с окисленной поверхностью зависит от свойств оксидных слоев. Даже сравнительно небольшое количество хемосорбированного кислорода резко изменяет строение д. э. с. (см. рис. 12.21), а также влияет на адсорбцию других веществ. При прохождении тока пористые слои экранируют значительную долю участков поверхности и затрудняют подвод к ним реагентов и отвод продуктов реакции; кроме того, из-за повышенной плотности тока в порах увеличивается омическое падение напряжения. Все это затрудняет протекание электрохимических реакций, в частности, реакции дальнейшего роста толщины слоя.

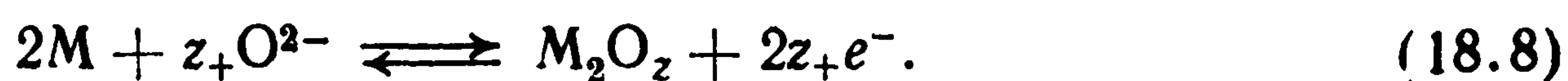
Для электродов с беспористыми или очень малопористыми слоями с чисто ионной проводимостью электрохимическая реакция возможна только на внутренней (на границе с металлом) поверхности слоя. В случае катионной проводимости при анодном токе там происходит ионизация металла [при катодном токе — разряд ионов металла] по уравнению (18.1). Ионы M^{z+} мигрируют к (от) наружной поверхности слоя (на границе с электролитом) и реагируют там с раствором, например,



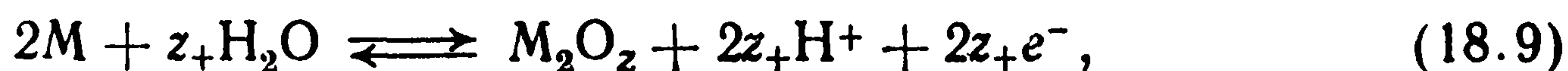
В случае анионной проводимости ионы O^{2-} , образующиеся на наружной поверхности по реакции



мигрируют к (от) внутренней поверхности слоя, где вступают в электрохимическую реакцию [образуются в ходе реакции]



Общая электрохимическая реакция на электроде имеет вид



т. е. при прохождении тока толщина слоя растет [уменьшается].

Если наряду с ионной в слое имеется и электронная проводимость, то электрохимическая реакция частично или полностью вытесняется на наружную поверхность слоя. Кроме того, на этой поверхности возможно протекание и других электрохимических реакций с участием компонентов раствора, в частности, реакции анодного выделения кислорода.

Во многих случаях скорость электрохимических реакций на таких электродах определяется скоростью миграции носителей тока через слой. Эта скорость пропорциональна градиенту потенциала внутри слоя $\Delta\psi/\delta$, т. е. при заданном потенциале электрода (заданном значении $\Delta\psi$) она обратно пропорциональна толщине слоя: $i = \text{const}/\delta$. При отсутствии других реакций скорость роста толщины слоя пропорциональна плотности тока; $d\delta/dt = \text{const} \cdot i$. Отсюда получаем $\delta(d\delta/dt) = \text{const}$ и после интегрирования имеем

$$\delta^2 = \text{const} \cdot t, \quad (18.10)$$

т. е. толщина оксидного слоя при электрохимическом формировании растет пропорционально квадратному корню от времени.

Для очень тонких пленок (порядок единиц нанометра) в которых градиент потенциала превышает 10^8 В/м, наблюдается другой механизм миграции ионов, заключающийся в периодическом перескоке ионов из одного равновесного положения в другое. Скорость миграции в этом случае не пропорциональна градиенту потенциала, а подчиняется экспоненциальной зависимости

$$i = k \exp(\gamma\Delta\psi/\delta). \quad (18.11)$$

Соответственно изменяются и закономерности роста пленки.

На некоторых металлах (алюминии, титане и др.) при анодной поляризации образуются беспористые слои, практически лишенные электропроводности. Такие слои полностью изолируют поверхность электрода от раствора электролита; даже при наложении большого внешнего электрического напряжения (например, 100 В) анодный ток через электрод не проходит.

В отдельных случаях при анодной поляризации металлов в растворах электролита образуются поверхностные слои — адсорбционные или фазовые, содержащие не кислород, а анионы из раствора. Так, при анодной поляризации серебра в хлоридсодержащем растворе образуется поверхностный слой хлорида серебра, при анодной поляризации свинца в растворе серной кислоты — слой сульфата свинца. Таким же путем образуются

слои из сульфидов, фосфатов и других солей. Свойства таких солевых слоев во многом аналогичны свойствам оксидных слоев.

Оксидные и солевые слои на поверхности металлических электродов имеют большое практическое значение. Электроды с толстыми фазовыми слоями используются в химических источниках тока. Разные варианты тонких слоев вызывают пассивацию металлов.

18.4. ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Пассивацией электрода по отношению к определенной электрохимической реакции называют наступающее в некоторых условиях сильное торможение реакции, которая в других условиях на данном электроде (в активном его состоянии) протекает беспрепятственно. Под термином пассивации металлов подразумевают часто наблюдаемое торможение реакции анодного растворения металлов.

18.4.1. Пассивация металлов

Пассивация металлов играет большую роль в прикладной электрохимии. Она резко замедляет саморастворение ряда металлов при контакте с растворами электролита, т. е. повышает их коррозионную устойчивость. В то же время пассивация металлических анодов нарушает нормальную работу химических источников тока и электролизеров.

Наиболее наглядно пассивация металлов проявляется во время анодной поляризации при постепенном сдвиге потенциала в положительную сторону. На рис. 18.2, а представлена типичная анодная поляризационная кривая, снятая в потенциодинамических условиях при наложении медленной линейной развертки потенциала. Участок AB соответствует области обычного анодного растворения незапассивированного (активного) металла — по мере сдвига потенциала в положительную сторону скорость анодной реакции увеличивается. В зоне BC после достижения потенциала $E_{\text{пас}}$ и некоторого критического значения тока $i_{\text{кр}}$

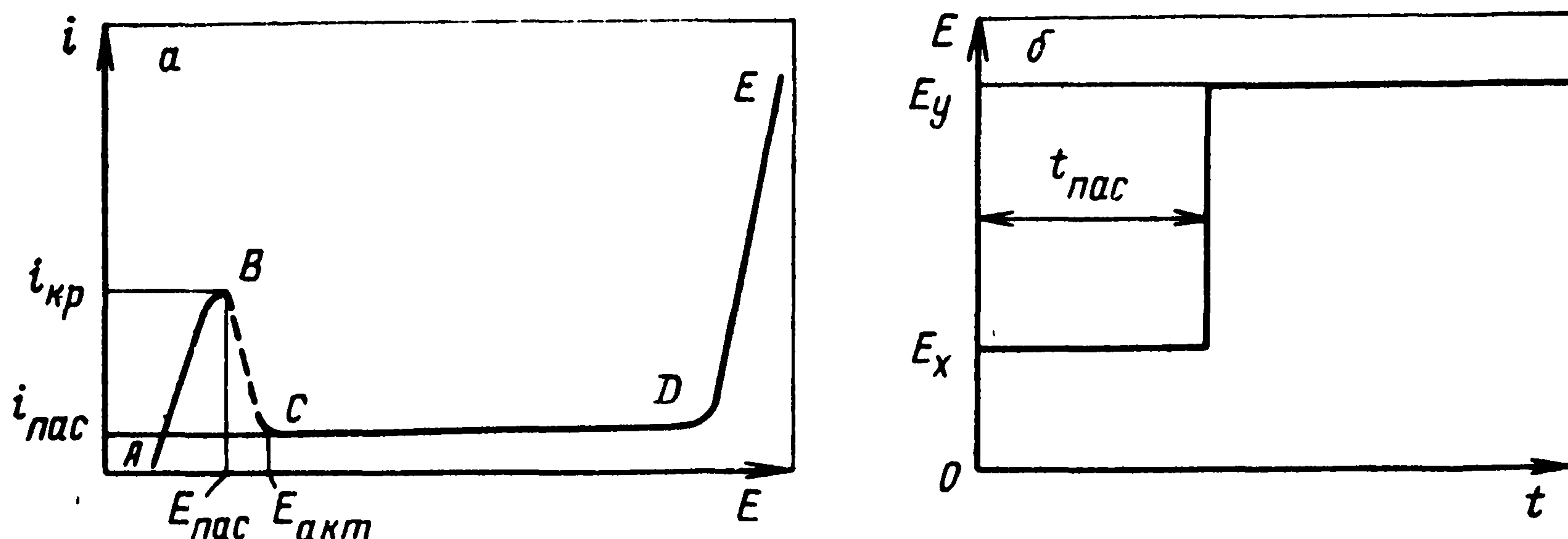


Рис. 18.2. Потенциодинамическая $\lg i, E$ -кривая (а) и гальваностатическая E, t -кривая (б) анодного растворения и пассивации металла

скорость реакции при дальнейшем сдвиге потенциала в положительную сторону резко снижается до нового значения $i_{\text{пас}}$. Так, для железа в растворе 0,5 М H_2SO_4 при 25 °С значение $i_{\text{кр}}$ составляет около 2500 А/м², а значение $i_{\text{пас}}$ — около 0,07 А/м², т. е. ток снижается на 4—5 порядков. Значение $i_{\text{пас}}$ мало изменяется в широкой области потенциалов CD — области пассивности металла. Только при значительном сдвиге потенциала в положительную сторону (точка D) ток опять возрастает, что вызвано вновь ускоряющимся анодным растворением металла или (и) началом выделения кислорода. В первом случае область DE называют областью перепассивации (транспассивации) металла. Обычно в этой области образуются продукты окисления металла более высокой валентности, чем в области активного растворения AB .

Если снимать поляризационную кривую в обратном (катодном) направлении, то при некотором потенциале $E_{\text{акт}}$ электрод вновь переходит в активное состояние. Потенциал активации $E_{\text{акт}}$ иногда называют Фладе-потенциалом (Ф. Фладе, 1911 г.). Потенциалы активации и пассивации, как правило, несколько отличаются.

Границы переходной области BC не очень четкие и зависят от условий опыта. При большой скорости сдвига потенциала (малой длительности опыта) пассивация наступает позже — потенциал $E_{\text{пас}}$ несколько сдвигается в положительную сторону, возможно кратковременное протекание тока, больше $i_{\text{кр}}$.

В гальваностатических условиях пассивация проявляется по другому (рис. 18,2, б). Если пропускать через активный электрод анодный ток i_x , больший $i_{\text{кр}}$, то через некоторое время $t_{\text{пас}}$ наступает пассивное состояние. Так как значение тока задано внешними условиями, потенциал электрода при этом скачкообразно изменяется от значения E_x до значения E_y , при котором начинается транспассивное растворение металла или выделение кислорода. Чем больше значение i_x , тем меньше время пассивации $t_{\text{пас}}$. Часто эти параметры связаны соотношением

$$(i_x - i_{\text{кр}}) t_{\text{пас}}^{1/n} = \text{const}, \quad (18.12)$$

где постоянная n принимает значения от 1 до 2.

Под воздействием окислителей металлы могут пассивироваться и в отсутствие анодной поляризации от внешнего источника тока. В этом случае пассивация выражается в резком снижении скорости саморастворения металла в растворе. Наиболее известен пример пассивации железа в концентрированной азотной кислоте, описанный М. В. Ломоносовым еще в 1783 г. Пассивация металла наступает под влиянием положительного редокс-потенциала окислителя.

Для перехода в пассивное состояние для ряда металлов достаточно окислительного воздействия кислорода воздуха. Такие металлы, как тантал, титан, хром и др. в воздушно-окисленном состоянии очень устойчивы в водных растворах.

Характер пассивационных явлений для данного металла сильно зависит от состава раствора электролита, в частности, от рН раствора и природы анионов. Склонность к пассивации, как правило, увеличивается с ростом значения рН, однако в концентрированных щелочных растворах она иногда опять падает. Ряд анионов, в частности галогенид-ионы Cl^- и Br^- , являются сильными активаторами.

При пассивации металлы обычно находятся только в одном из двух крайних состояний — активном или пассивном; переход из одного состояния в другое происходит внезапно, скачкообразно. Промежуточные состояния в зоне ВС могут быть реализованы только с использованием специальных экспериментальных средств. В этом смысле пассивация отличается от явления торможения электрохимических реакций при адсорбции ряда поверхностно-активных веществ, для которого степень торможения плавно изменяется при изменении концентрации добавляемого вещества.

Пассивация наблюдается практически для всех металлов. Даже литий — высокоактивный щелочной металл — пассивируется в концентрированном растворе LiOH, что приводит к значительному снижению скорости его взаимодействия с водой.

18.4.2. Разные виды пассивации электродов

При пассивации металлов снижается скорость их анодного растворения, но не обязательно изменяется скорость других реакций. Например, платиновый электрод полностью запассивирован по отношению к реакции собственного анодного растворения, но на нем в широкой области потенциалов легко и с большой скоростью протекает множество электрохимических реакций с участием растворенных и газообразных веществ. Вместе с тем, в некоторых условиях на этом электроде тоже наблюдается пассивация реакции. Ионизация молекулярного водорода [реакция (1.32) справа налево] в области потенциалов до 0,2—0,3 В относительно о.в.э. протекает с большой скоростью. При более положительных потенциалах начинается торможение этой реакции и вблизи 1,0 В ее скорость резко снижена (рис. 18.3).

В середине прошлого века большое распространение имели первичные элементы Грене, в которых отрицательный цинковый электрод контактирует с кислым раствором сильного окислителя — смеси серной и хромовой кислот. В этих элементах цинк относительно устойчив — скорость его взаимодействия с раствором мала. Вместе с тем при анодной поляризации реакция растворения цинка протекает нормально, без существенного торможения. Здесь мы имеем пример, когда цинковый электрод запассивирован не по отношению реакции анодного растворения металла, а по отношению к сопряженным с ней катодным реакциям восстановления хромовой кислоты и выделения водорода

на нем. Вследствие этого ток саморастворения цинка невелик. Так как ток обмена первой реакции значительно больше, чем двух других, бестоковый потен-

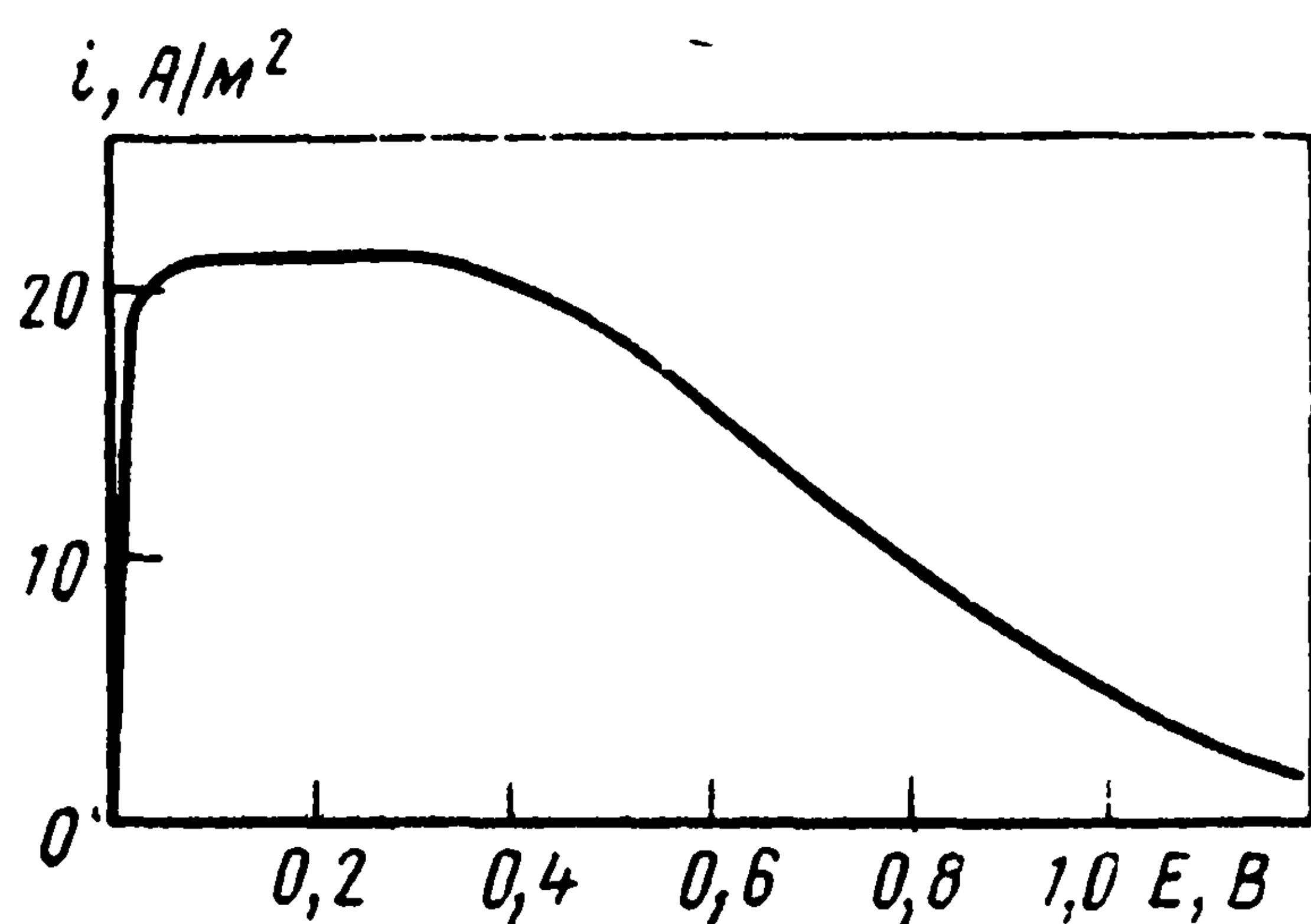


Рис. 18.3. Поляризационная кривая ионизации молекулярного водорода на вращающемся платиновом электроде ($\omega = 16 \text{ с}^{-1}$) в растворе 0,5 М H_2SO_4

циал электрода практически совпадает с равновесным потенциалом реакции разряда — ионизации цинка. Аналогичная картина наблюдается и в разработанных в последнее время первичных элементах с литиевым электродом, контактирующим с электролитом на основе сильного окислителя — SOCl_2 .

18.4.3. Причины и механизм пассивации

Еще в 1837 г. М. Фарадей высказал предположение, что пассивное состояние металлов связано с наличием на их поверхности оксидных слоев. В том или другом виде эти представления сохранились до наших дней.

Часто пассивацию металлов связывают с механической блокировкой части поверхности химически инертным изолирующим слоем. Такой механизм может быть наглядно проиллюстрирован на примере пассивации свинцового электрода в растворе серной кислоты при анодной поляризации в гальваностатических условиях (процесс, протекающий на отрицательном электроде свинцового аккумулятора при разряде). На поверхности электрода по реакции (16.3) образуется довольно плотный пористый слой сульфата свинца. После первоначального заброса на электроде устанавливается постоянное значение потенциала E_1 (рис. 18.4), которое определяется кинетикой кристаллизации сульфата свинца. Через некоторое время потенциал начинает сначала медленно, а потом быстро смещаться в положительную сторону. Это смещение вызвано увеличением истинной плотности тока в порах слоя, общее сечение которых по мере роста слоя уменьшается. В результате увеличивается поляризация электрода; кроме того, в порах возрастает значение омического падения потенциала. Если продолжать пропускание тока постоянной силы, то потенциал смещается до значения E_2 , при котором начинается новая электрохимическая реакция образования диоксида свинца PbO_2 . Реакция окисления свинца в сульфат свинца полностью прекращается, хотя запас металлического свинца еще далеко не израсходован. Пассивация наступает при толщине слоя сульфата свинца около 1 мкм.

При исследовании коррозии железа большое внимание было уделено изучению пассивации железа в кислых, нейтральных и щелочных растворах. На пассивном железе всегда имеется тонкая (3—5 нм) оксидная пленка, которая по структуре и свойствам отличается от известных оксидов железа (см. разд. 18.3). Эта пленка беспориста и изолирует поверхность металла от раствора. Она обладает заметной электронной проводимостью; при анодной поляризации рост пленки продолжается за счет миграции в ней ионов железа и электронов. В то же время в кислых растворах наружная сторона пленки непрерывно растворяется с некоторой постоянной скоростью. Устанавливается стационарное состояние, при ко-

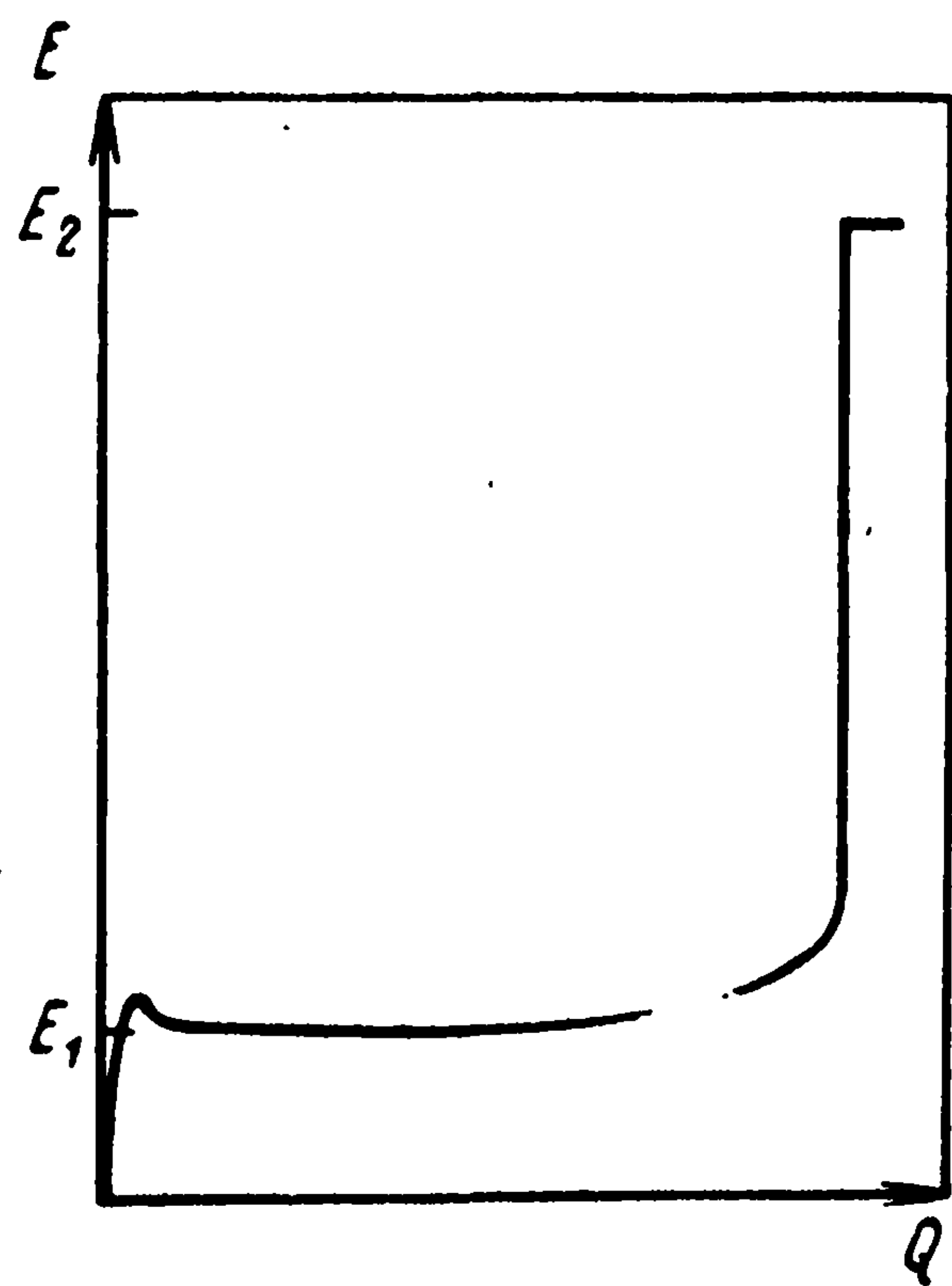


Рис. 18.4. Гальваностатическая $\Delta E, i$ -кривая анодной поляризации свинца в 5 М H_2SO_4

тором скорость анодного окисления пассивного металла $i_{\text{пас}}$ — скорость роста пленки — равна скорости растворения пленки. Этим объясняется малая зависимость значений $i_{\text{пас}}$ от потенциала. Такое постоянство скорости миграции ионов в пленке означает, что градиент потенциала $\Delta\psi/\delta$ в ней практически постоянен. Следовательно, при сдвиге потенциала в положительную сторону (росте $\Delta\psi$) толщина пленки δ должна увеличиваться. С ростом pH раствора скорость растворения пленки при постоянном потенциале уменьшается; соответственно снижается значение $i_{\text{пас}}$ и увеличивается стационарная толщина пленки. Все эти выводы о толщине пленки подтверждаются результатами измерений.

В изложенных представлениях пассивация связывается с образованием фазовых слоев, которые механически экранируют поверхность электрода и изолируют ее от контакта с раствором. При этом не учитываются изменения свойств поверхности металла. В 1942 г. Б. Эршлер показал, что пассивация металлической платины в растворах соляной кислоты вызвана наличием на ее поверхности незначительного количества адсорбированных атомов кислорода. С увеличением степени покрытия поверхности электрода кислородом, θ_0 , скорость анодного растворения платины при данном потенциале снижается по экспоненциальной зависимости

$$i = k \exp(-\gamma\theta_0). \quad (18.13)$$

Коэффициент γ принимает большое значение ~ 12 . Это означает, что увеличение значения θ_0 на 0,06 (т. е. увеличение количества занятых кислородом мест на 6% от общего количества мест) приводит к снижению скорости реакции в два раза.

В разд. 12.8.5 было показано, что появление адсорбционного слоя кислорода на поверхности платины вызывает существенную перестройку структуры двойного электрического слоя: из-за полярного характера связи Pt—O увеличивается поверхностный потенциал металла $\chi^{(\text{Pt})}$ и соответственно уменьшается пограничный потенциал Φ и потенциал ψ_0 ионной части д. э. с. Скорость анодного растворения металла зависит именно от потенциала ψ_0 ; поэтому вызванная адсорбцией перестройка д. э. с. резко снижает эту скорость. Таким образом, в случае платины, пассивирующее влияние адсорбционного слоя кислорода связано не с механическим защитным действием, а с более тонкими эффектами — с перераспределением зарядов и скачка потенциала в поверхностном слое.

Подобный характер действия возможен и на других металлах. Если, например, термически восстановить поверхность железного электрода в атмосфере водорода и затем анодно поляризовать его в растворе 0,1 М NaOH при плотности тока 0,1 А/м², то пассивация наступит уже через 1—2 мин, т. е. после пропускания заряда около 10 Кл/м². Такой заряд намного меньше, чем требуется для образования даже тонкой фазовой пленки. Так

как до опыта поверхность была освобождена от кислорода, пассивация может быть вызвана только образовавшимся при поляризации адсорбционным слоем.

Развитие и научное обоснование современных представлений адсорбционной теории пассивности даны Я. М. Колотыркиным, который показал также пути использования этого важного для практики явления.

В целом явления пассивации очень многогранны и сложны. Необходимо различать первопричины наступления пассивного состояния и вторичные явления, возникающие уже после (в результате) пассивации. В настоящее время для многих систем доказано, что пассивация вызывается адсорбционными слоями и что фазовые слои образуются уже после начавшейся пассивации. В других случаях пассивация может быть вызвана образованием тонких фазовых слоев на поверхности электрода. Сравнительно толстые пористые слои могут образоваться как до, так и после начала пассивации. Как правило, их действие сводится к повышению истинной плотности тока и к усилению концентрационных градиентов в приэлектродной зоне раствора. В ряде случаев они сами непосредственно не пассивируют электрод, а только косвенно способствуют наступлению пассивного состояния, вызванного другими причинами.

18.5. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия металлов (от лат. *corrodere* — разъедать) — самопроизвольное химическое (окислительное) разрушение металлов под воздействием окружающей среды. Чаще всего коррозия протекает по электрохимическому механизму в виде сопряженных реакций анодного растворения (окисления) металла и катодного восстановления окислителя. Иногда наблюдается химический механизм.

Коррозия часто усиливается под влиянием различных внешних воздействий. При значительных механических нагрузках или внутренних напряжениях возможно коррозионное растрескивание металла; при длительных знакопеременных механических нагрузках возникает коррозионная усталость. Другими факторами являются трение, кавитация жидкости (жидкостные удары) и т. д. Коррозия может быть также вызвана действием электрического тока («блуждающие токи» в почвах).

Коррозию можно классифицировать по виду коррозионной среды, воздействующей на металл. Различают коррозию в неэлектролитных и в электролитных средах. К первым принадлежат горячие сухие газы, органические жидкости (например, бензин), а также металлы в расплавленном состоянии. Электролитные среды очень многообразны — окружающая газовая атмосфера (содержащая влагу и другие примеси), вода (морская, водопроводная) и водные растворы (кислоты, щелочи, солевые растворы), влажная почва (в случае подземных трубо-

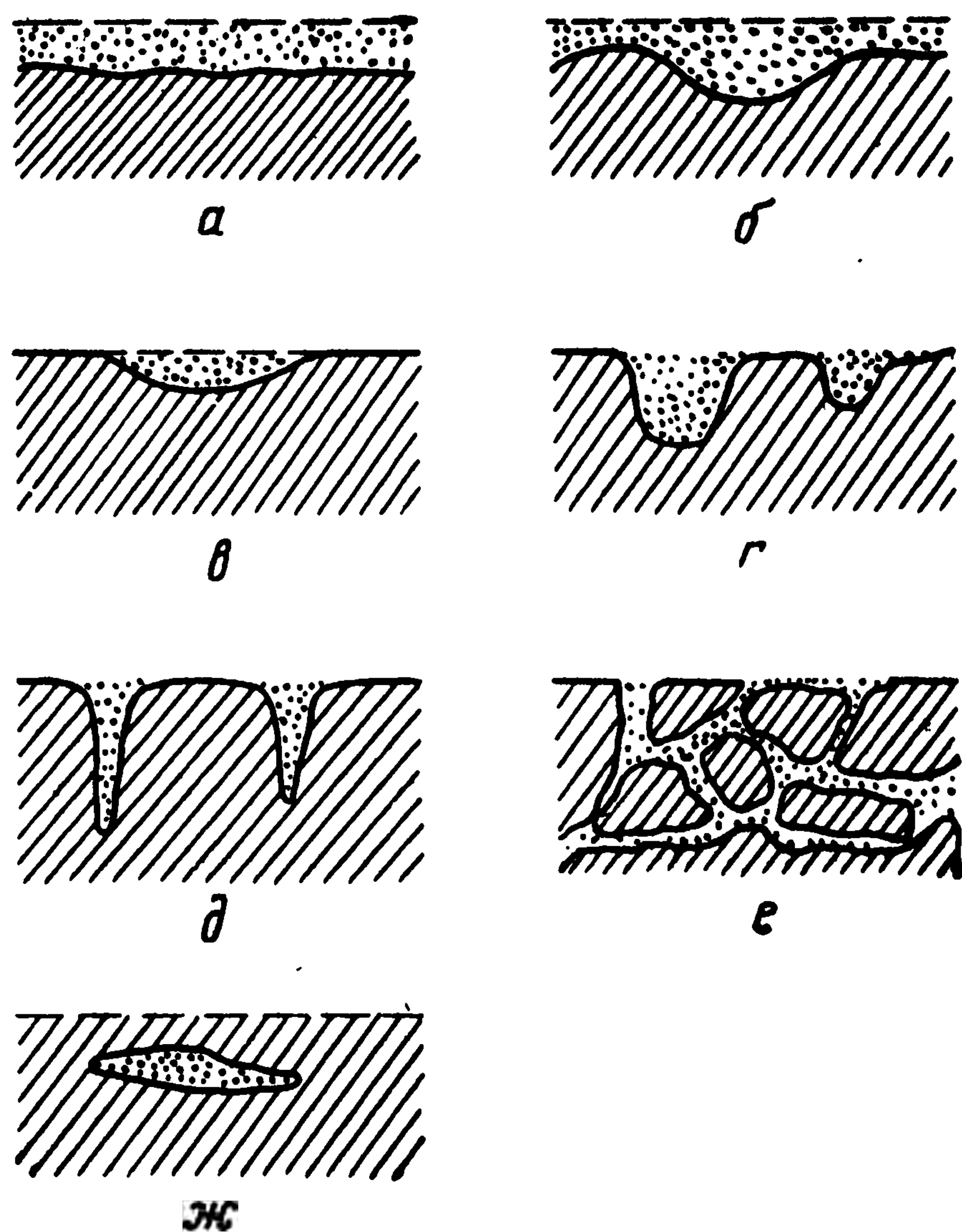


Рис. 18.5. Виды коррозии металла:

а — сплошная равномерная; б — сплошная неравномерная; в — пятнами; г — язвами; д — точками (питтингами); е — межкристаллитная; ж — подповерхностная

проводов, свай и т. д.), расплавы и неводные растворы электролитов.

Можно классифицировать коррозию также по виду коррозионных разрушений (рис. 18.5). Коррозия может быть сплошной, затрагивая всю внешнюю поверхность металлического образца, или локальной. Сплошная коррозия может быть равномерной или не-

равномерной. В зависимости от ширины и глубины участка поражения при локальной коррозии говорят о коррозии пятнами, язвами, точками (питтингами) или о подповерхностной коррозии. Часто встречается межкристаллитная коррозия, распространяющаяся в зонах между отдельными кристаллитами металла. При коррозионном растрескивании в межкристаллитной зоне или в отдельных кристаллитах развиваются трещины.

Коррозии подвергаются почти все металлы, за исключением так называемых благородных металлов (платиновых металлов, золота, серебра), которые в обычных условиях не корродируют. Из-за большого распространения изделий и конструкций из железа и сталей наиболее остро стоит вопрос о коррозии железа. Некоторые виды коррозии селективны. Так коррозионное растрескивание наблюдается, главным образом, для сплавов и только при контакте с определенными средами.

Для количественной характеристики скорости коррозии пользуются разными параметрами: массовой потерей металла за определенное время (рассчитанной на единицу поверхности), уменьшением толщины образца, эквивалентной плотностью электрического тока и т. д. Для большинства металлов (с учетом их атомных масс и плотностей) в случае равномерной сплошной коррозии эти параметры по порядку величины связаны соотношением $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}) \approx 1 \text{ мм}/\text{год} \approx 10^{-4} \text{ А}/\text{м}^2$.

18.5.1. Механизм коррозионных процессов

Анализ коррозионных процессов связан с изучением особенностей анодного растворения данного металла, с установлением природы катодной реакции (сопряженной с растворением ме-

талла) и с уточнением локализации анодной и катодной парциальных реакций.

При коррозии равновесный потенциал для реакции восстановления окислителя всегда положительнее, чем для реакции растворения данного металла (при заданном составе раствора). Основными катодными реакциями при коррозии металлов являются выделение водорода и восстановление растворенного кислорода. Лишь в специальных случаях при наличии соответствующих реагентов встречаются реакции восстановления хлора, азотной кислоты или других окислителей. Реакция выделения водорода протекает при значительно более отрицательных потенциалах, чем реакция восстановления кислорода. Поэтому коррозия с выделением водорода наблюдается только для металлов с довольно отрицательным равновесным потенциалом — щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, магния, цинка, железа и т. п.; она встречается преимущественно в кислых и щелочных средах. Кислородная коррозия имеет место при контакте с воздухом, чаще всего в нейтральных растворах (атмосферная, коррозия в морской воде вдоль ватерлинии и т. д.).

Как было указано в разд. 13.7, скорость коррозии (саморастворения) металлов зависит от формы и положения анодной поляризационной кривой растворения металла и соответствующей катодной кривой, и определяется точкой пересечения этих кривых. На рис. 18.6, а анодные кривые 1 и 2 относятся соответственно к металлам с более отрицательным и более положительным потенциалом. Для первого металла состояние системы соответствует точке А; ток коррозии велик из-за большой скорости выделения водорода. Потенциал второго металла лежит в области, где водород не выделяется. Единственно возможная катодная реакция — восстановление кислорода. Вследствие ограниченной растворимости кислорода в воде эта реакция сопровождается концентрационной поляризацией (предель-

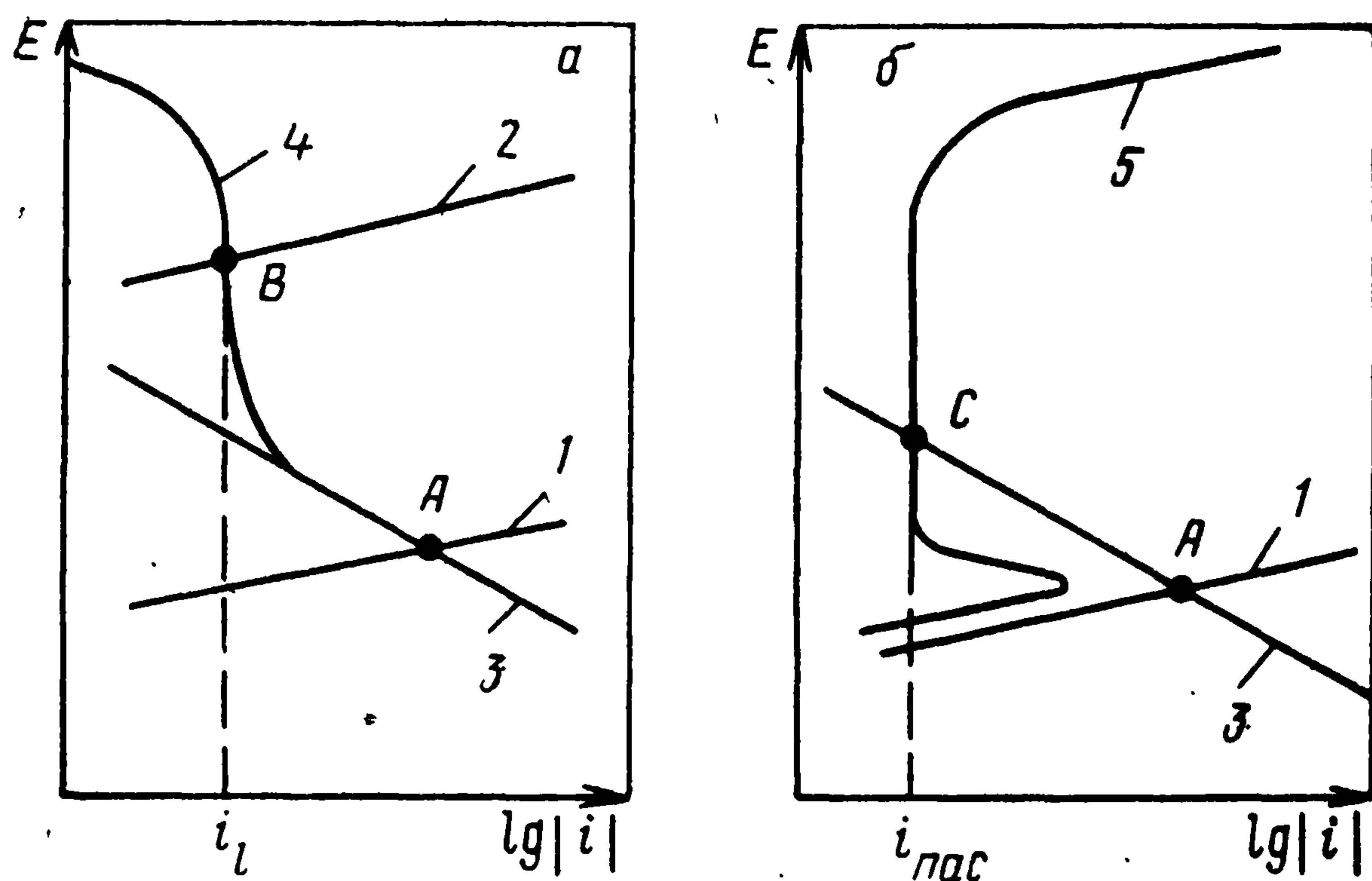


Рис. 18.6. Схема поляризационных кривых при саморастворении активных (а) и пассивированных (б) металлов:

1, 2 — анодные кривые для активных металлов; 3 — катодная кривая выделения водорода; 4 — катодная кривая восстановления кислорода воздуха; 5 — анодная кривая пассивированного металла

ный ток i_l), которая лимитирует общую скорость процесса — диффузионный режим коррозии (точка B). Кислородная коррозия проявляется главным образом тогда, когда толщина жидкостной пленки на металле невелика и поэтому доступ кислорода к электроду достаточно интенсивен. Скорость кислородной коррозии зависит от интенсивности перемешивания.

Сильно влияет на скорость коррозии пассивация металла и связанное с ней резкое снижение скорости его анодного растворения (кривая 5 и точка пересечения C на рис. 18.6, б). Пассивация встречается чаще при воздействии окислителей, например, в присутствии кислорода.

Если поверхность металла однородна, то анодная и катодная парциальные реакции распределяются равномерно по всем участкам поверхности; на каждом отдельном участке в разные моменты времени протекают как анодная, так и катодная реакции. Пример идеально однородной поверхности — поверхность жидкой амальгамы металла. Довольно хорошая однородность наблюдается и для отожженной поверхности твердого металла высокой степени чистоты.

Если же поверхность металла неоднородная и, в частности, в ней имеются включения примесей других металлов, то возможно неравномерное распределение реакций. Во многих случаях (например, для цинка с включениями железа) поляризация выделения водорода на включениях значительно меньше, чем на основном металле. Поэтому на них водород выделяется с более высокой скоростью (рис. 18.7). Соответственно увеличивается скорость сопряженной реакции анодного растворения основного металла. Бестоковый потенциал электрода при этом сдвигается в положительную сторону. На такой поверхности катодная реакция сосредоточена главным образом на включениях, а анодная — на основном металле. Такой механизм напоминает работу короткозамкнутых гальванических элементов с пространственно разделенными реакциями: на одном электроде растворяется металл, а на другом выделяется водород. Поэтому такие включения получили название локальных элементов, или микроэлементов.

Представления о том, что коррозия металлов связана с действием локальных элементов, выдвинул в 1830 г. А. Де ля Рив. Эти представления получили широкое распространение. Край-

ним проявлением этих взглядов является утверждение, что совершенно чистые металлы, в которых нет инородных включений,

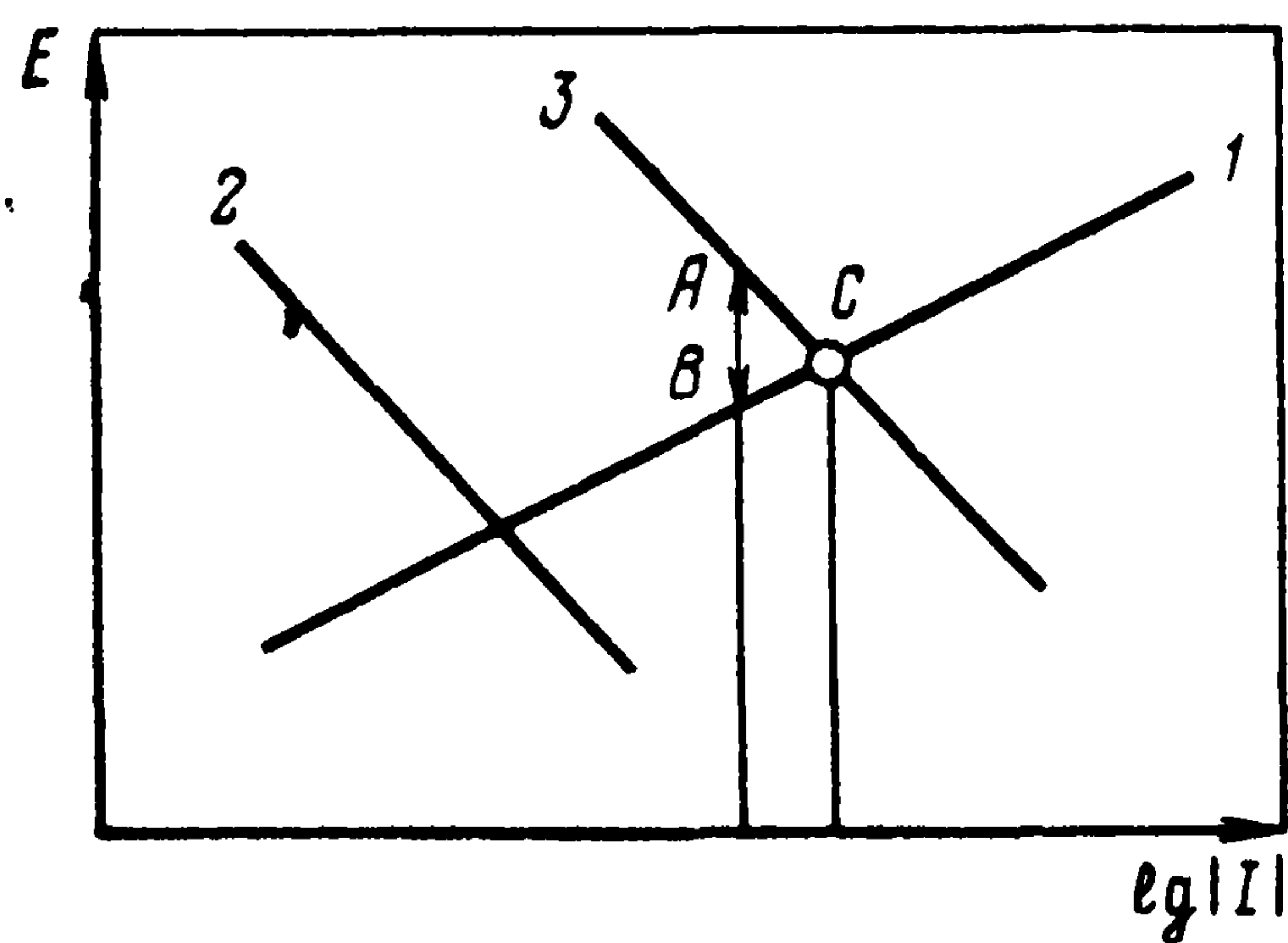


Рис. 18.7. Поляризационные кривые анодной (1) и катодной (2) поляризации чистого основного металла и катодной поляризации в присутствии инородного включения (3)

не корродируют. Однако оно не соответствует действительности. Давно установлено, что и сверхчистые металлы с однородной поверхностью подвергаются иногда довольно интенсивной коррозии вследствие протекания пространственно неразделенных сопряженных реакций. Таким образом, наличие локальных элементов — фактор ускоряющий, а не вызывающий коррозию металлов.

Под влиянием локальных элементов поверхность основного металла поляризуется анодно. Для графического анализа явлений надо построить поляризационные кривые для парциальных токов на основном металле, а также суммарную анодную I_a , E -кривую, которая выражает эффективную скорость растворения данного металла при анодной поляризации. Скорость катодного процесса I_k на включениях выражается соответствующей катодной поляризационной кривой (так как поверхности анодных и катодных участков существенно отличаются, здесь необходимо пользоваться значениями токов, а не плотностей). В отсутствие внешнего тока эти две скорости равны.

Между анодными и катодными участками на поверхности протекает ток (ток короткого замыкания локального элемента). Если омическое сопротивление раствора R между этими участками мало, то можно пренебречь возникающим омическим падением напряжения и считать, что потенциалы обоих видов участков одинаковы. В этом случае ток саморастворения I_c , а также потенциал электрода будут соответствовать точке пересечения кривых для I_a и I_k (точка C на рис. 18.7). Однако в общем случае необходимо учитывать омическое падение напряжения в растворе $I_c R$; ток саморастворения металла принимает такое значение, при котором разность потенциалов анодного и катодного участков $E_a - E_k$ будет равна $I_c R$ (отрезок AB). Расчет сопротивления R связан с некоторыми трудностями. Для дискообразных включений с радиусом r_0 , находящихся на большом расстоянии друг от друга, сопротивление от края до центра диска при некоторых предположениях может быть выражено в виде

$$R = 2r_0/\pi\sigma \quad (18.14)$$

(σ — электропроводность раствора). В растворах, где $\sigma \approx 10^{-3}$ См/м, и для включений с радиусом $r_0 \approx 1$ мкм сопротивление равно около 1 МОм; оно не сказывается даже при большом токе на катодном участке, и поверхность металла можно считать эквипотенциальной. Для включений большого размера или для растворов с меньшей электропроводностью необходимо, как правило, учитывать омическое падение напряжения.

При кислородной коррозии действие примесей сказывается в меньшей степени, чем при водородной коррозии, так как значения поляризации для реакции восстановления кислорода на разных металлах отличаются меньше, чем для реакции выделения водорода.

При коррозии под действием локальных элементов по мере растворения основного металла возможно увеличение концентрации примесей на его поверхности и отсюда нарастание скорости коррозии.

В растворах неэлектролитов (например, в растворе иода в хлороформе) металлы окисляются путем непосредственного химического взаимодействия с окислителем. В последнее время показано, что и в растворах электролитов возможна коррозия металлов по химическому механизму, что приводит к другим кинетическим закономерностям, чем для сопряженных электрохимических реакций, описанных в разд. 13.7. Химический механизм в растворах электролитов можно представить себе как тесное локальное сопряжение обеих стадий электрохимического

процесса: эти стадии протекают одновременно на одном и том же месте поверхности. Это существенным образом меняет энергетику элементарного акта реакции. Если изолированный элементарный акт сопровождается изменением зарядности частиц в растворе и в связи с этим — значительной реорганизацией растворителя, то при тесном сопряжении анодного и катодного акта (когда, например, ион водорода в растворе заменяется на катион металла) требуемая степень реорганизации значительно меньше. Химический механизм играет заметную роль при коррозии Fe, Cr и Mn, особенно при повышенных температурах).

18.5.2. Защита от коррозии

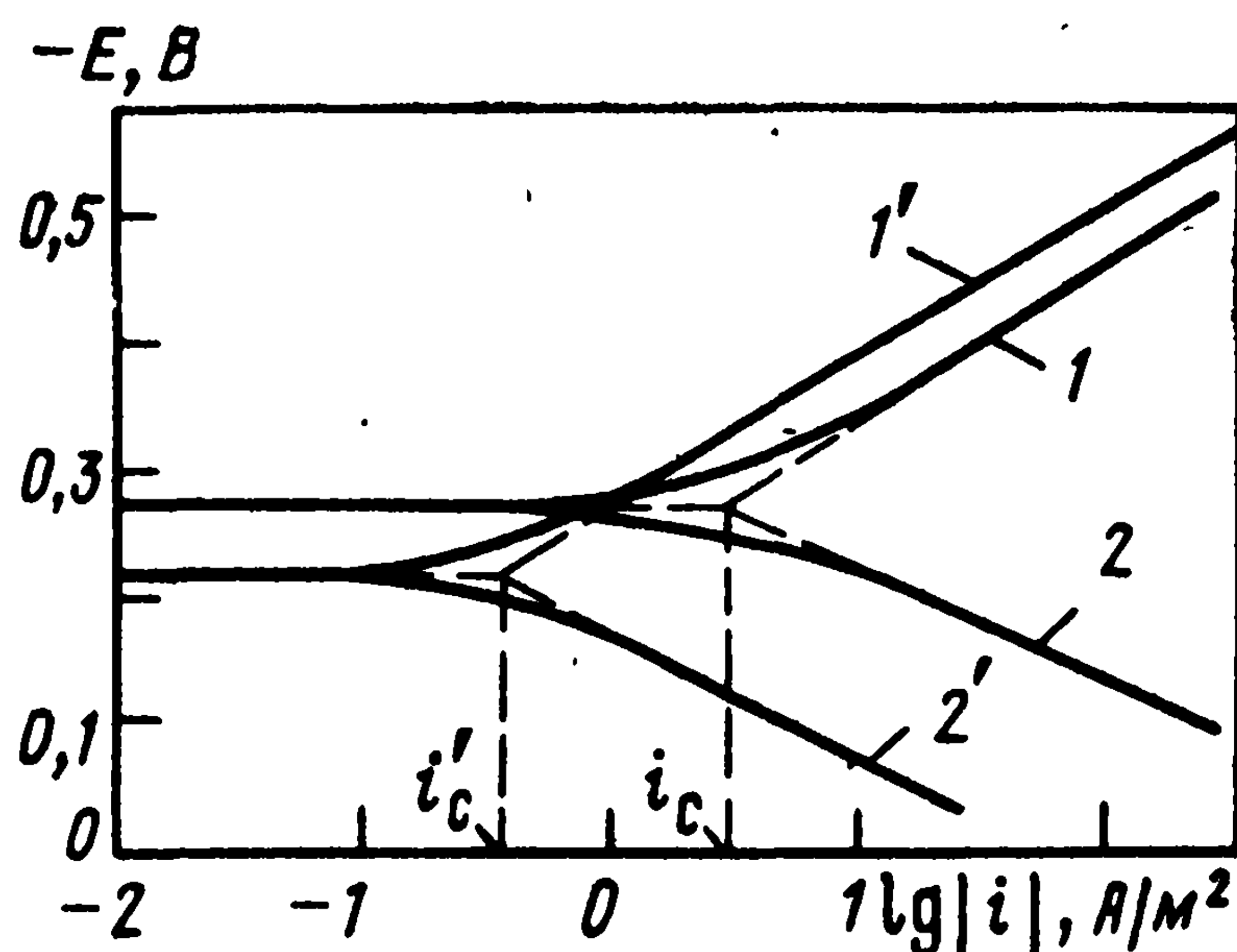
Различают электрохимические и неэлектрохимические способы защиты металлов от коррозии. К неэлектрохимическим способам относятся сплошные защитные покрытия, изолирующие металл от воздействия внешней среды — лакокрасочные, полимерные, битумные, эмалевые и др. Общий недостаток этих покрытий состоит в том, что при механическом нарушении сплошности они теряют защитное действие и на металле возникают локальные очаги коррозии.

Электрохимические способы защиты основаны на разных принципах: а) нанесение на поверхность корродирующего металла защитного гальванопокрытия — тонкого слоя коррозионно более стойкого металла; б) электрохимическое оксидирование поверхности или нанесение других видов поверхностных слоев; в) воздействие на поляризационные свойства корродирующего металла (положение и форму поляризационных кривых); г) воздействие на потенциал корродирующего металла.

Для воздействия на поляризационные свойства используют различные добавки в раствор — ингибиторы коррозии, которые адсорбируются на поверхности металла и уменьшают скорость катодной и (или) анодной реакции. Ингибиторы применяют, главным образом, для кислых растворов электролитов, иногда и для нейтральных. Ингибиторами служат разные органические соединения, содержащие функциональные группы —OH, —SH, —NH₂, —COOH и др. Пример влияния органического ингибитора тетрадецилгидропиридинбромида на поляризационные кривые выделения водорода и растворения металла показан на рис. 18.8. Этот ингибитор заметно снижает скорости как анодного, так и катодного процессов. Поскольку воздействие на анодный процесс выражено несколько сильнее, бестоковый потенциал металла сдвигается в положительную сторону. Ток саморастворения в присутствии ингибитора снижается примерно на один порядок.

Условие действия ингибитора — его адсорбция на поверхности металла при бестоковом потенциале. Если этот потенциал сильно удален от точки нулевого заряда данного металла, то нейтральная молекула ингибитора не адсорбируется (см. разд. 12.7.2.) В этом случае применяют ингибиторы, образующие ио-

Рис. 18.8. Катодные (1, 1') и анодные (2, 2') поляризационные кривые железного электрода в растворе 1 М НСІ (1, 2) и с добавкой $5 \cdot 10^{-5}$ М $C_{14}H_{29}NC_5H_9Br$ (1', 2') (i_c и i_c' — токи саморастворения)



ны: в зависимости от знака заряда поверхности либо катионы (например, аминосоединения), либо анионы (соединения с сульфогруппой). Часто ингибирующее действие резко усиливается при использовании смеси нескольких веществ.

При катодной поляризации металла скорость его саморастворения уменьшается. Потенциал основного металла можно сместить в отрицательную сторону, если его электрически соединить с другим, более электроотрицательным металлом, находящимся в той же электролитной среде. При этом возникает макроскопическая гальваническая пара, в которой основной металл под воздействием второго, поляризован катодно. Вторым металлом — протектор — поляризуется анодно и постепенно растворяется в результате анодного растворения. Такой вид защиты металлов называют катодной защитой. Примером может служить оцинкованное железо; в нем цинк одновременно выполняет роль защитного покрытия и катодного протектора (при нарушении сплошности покрытия).

Иногда применяют анодную защиту, в ходе которой потенциал металла сдвигается в положительную сторону. Если при этом достигается потенциал пассивации металла, скорость саморастворения не увеличивается, а резко снижается. Для сдвига потенциала в положительную сторону достаточно ускорить сопряженную катодную реакцию. Для этого в раствор вводят окислители, которые легко катодно восстанавливаются, например хромат-ионы. Скорость катодного выделения водорода можно также ускорить, добавляя в поверхностный слой металла микроколичества платиновых металлов, оказывающих сильное каталитическое действие (Н. Д. Томашов, 1949 г.).

Наиболее известный способ снижения коррозии железа — легирование его хромом, никелем и другими металлами. Коррозионная стойкость таких нержавеющей сталей вызвана тем, что хром легко пассивируется. Эта особенность также свойственна сплавам с сравнительно небольшим содержанием хрома. Поэтому нержавеющей стали практически всегда сильно запассивированы и скорость их саморастворения очень мала.

18.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Широкое распространение получили различные способы электрохимической обработки поверхностей металлических изделий с целью придания им определенного вида, определенных свойств

или формы. К этим способам относятся нанесение поверхностных оксидных или солевых слоев (см. разд. 18.3), нанесение металлопокрытий (разд. 18.7) и ряд способов, основанных на избирательном анодном растворении разных участков поверхности металла. Рассмотрим вкратце несколько примеров последнего типа.

Электрохимическое травление металлов (главным образом черных) применяют для очистки поверхности от сравнительно толстых оксидных слоев (окалины, ржавчины и т. п.) перед нанесением на них различных покрытий. По сравнению с химическим травлением сокращается время обработки, а также расход химикатов. Отличают анодное и катодное травление. При анодном травлении растворяющийся металл, а также выделяющиеся пузырьки кислорода механически удаляют оксиды с поверхности. Реакция протекает интенсивно, поэтому есть опасность перетравливания. Катодное травление связано с частичным электрохимическим восстановлением оксидов, а также с их механическим удалением с поверхности пузырьками водорода. Оно обычно сопровождается наводороживанием металла. В обоих вариантах применяют электролиты на основе серной (реже соляной) кислоты; плотности тока составляют $0,5 \div +5$ кА/м²; время анодного травления 1—5 мин, катодного — 10—15 мин. Из-за низкой рассеивающей способности ванны травление изделий со сложным профилем протекает неравномерно.

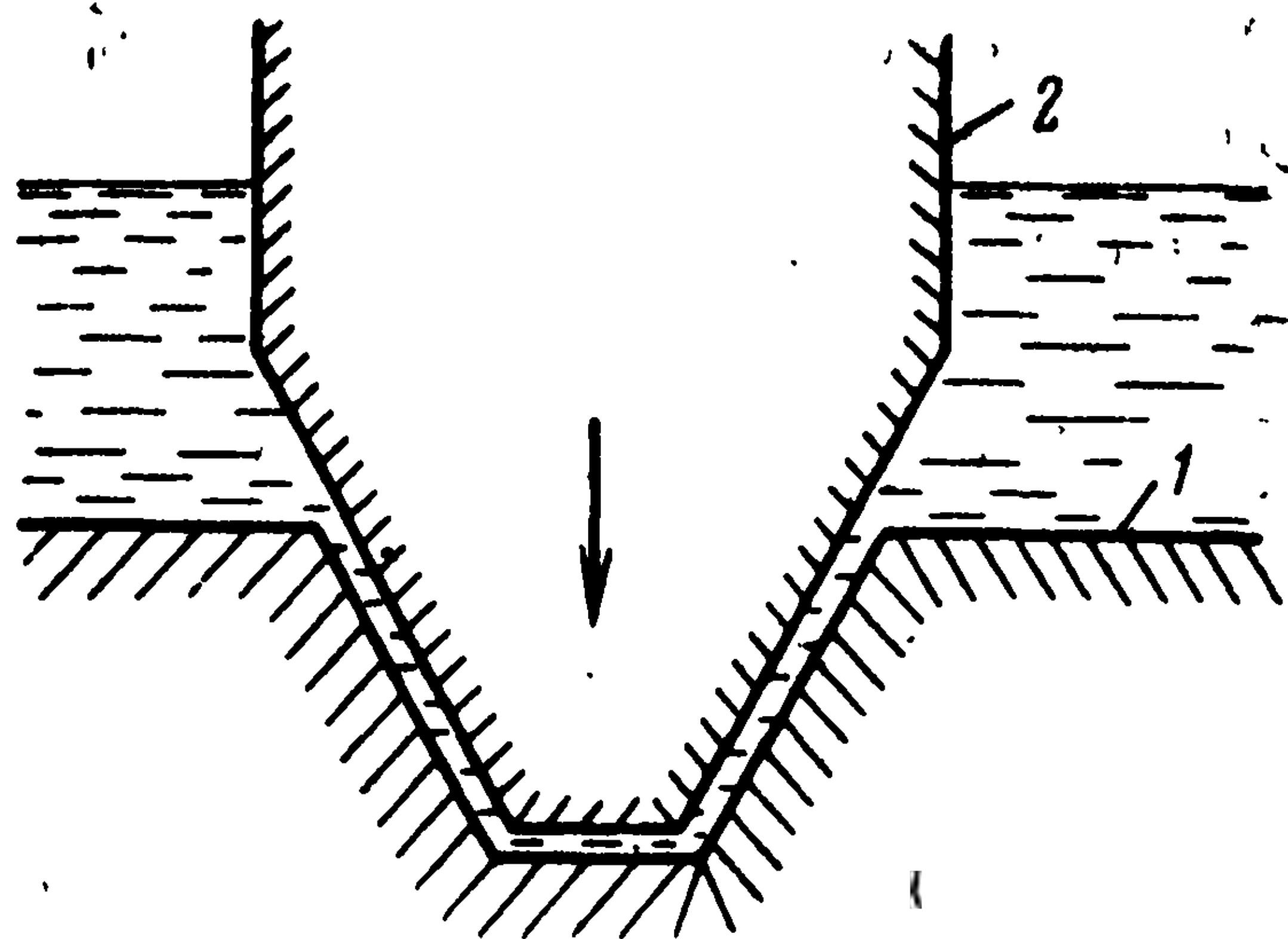
Электрохимическое полирование (электрополирование) металлов применяют для выравнивания и сглаживания микрошероховатостей (до 1 мкм) поверхности металла для придания ей зеркального блеска, повышения коррозионной стойкости и уменьшения коэффициента трения. В этом процессе не затрагиваются микрошероховатости поверхности, поэтому иногда требуется предварительная ее механическая подготовка. Электрополирование основано на избирательном анодном растворении выступов. В отличие от механического полирования оно не приводит к деформации поверхностного слоя металла. Кроме того, оно значительно менее трудоемко и может быть использовано для изделий сложной формы. Электрополирование используют для обработки поверхности различных сталей, алюминия, серебра, никелевых и медных покрытий и др.

Электрополирование проводят в концентрированных смешанных растворах кислот — серной, фосфорной, хромовой и др. Часто применяют добавки органических кислот, глицерина. Некоторое неудобство связано с тем, что почти каждый металл или сплав требует своего состава раствора. Для электрополирования используют средние и высокие значения плотности тока — примерно от 0,1 до 5 кА/м². Продолжительность процесса в зависимости от плотности тока составляет от $\frac{1}{2}$ до 20—30 мин. Обычно при этом снимается слой металла толщиной 2—5 мкм.

Существуют разные воззрения на причины избирательного растворения шероховатостей. Согласно более старым представлениям, в слоях раствора во впадинах конвекция жидкости затруднена, поэтому там накапливаются продукты реакции, и концентрация и вязкость этих слоев увеличиваются.

Рис. 18.9. Электрохимическая размерная обработка металлов:

1 — обрабатываемая заготовка (анод); 2 — инструмент (катод)



Оба эти фактора способствуют снижению скорости анодного растворения металла по сравнению со скоростью на выступах. По другим представлениям при электрополировании возникает состояние поверхности, близкое к пассивному. При этом условия пассивации металла на выступах и во впадинах различаются. На выступах формирование сплошного пассивирующего слоя затруднено, степень пассивации меньше и они растворяются с большей скоростью. В целом явление электрохимического полирования очень сложное, и эффект выравнивания поверхности связан с действием разнообразных факторов.

Электрохимическая размерная обработка металлов (ЭХРО). Этот процесс основан на избирательном локальном анодном растворении металла. Он применяется для придания металлическим изделиям нужной формы и размеров, для создания отверстий, полостей, фасонных пазов, для изготовления изделий сложной конфигурации (например, лопатки газовых турбин). Преимущество этого метода заключается в том, что его можно использовать и для твердых металлов — высоколегированных сталей и других сплавов, металлов в закаленном состоянии и т. д.

Избирательное локальное растворение металлов достигается путем создания условий, когда рассеивающая способность системы очень мала. В частности, используют очень малые расстояния (0,05—0,2 мм) между катодом и подлежащим удалению рабочим участком анода. Катод имеет конфигурацию, обратную (негативную) требуемой форме изделия (рис. 18.9). Его выступающая часть подводится на рабочее расстояние к обрабатываемой заготовке. По мере срабатывания анодных участков катод непрерывно перемещается в сторону анода для сохранения прежнего расстояния: при этом в процесс включаются все новые участки поверхности анода. Электрохимическую обработку проводят в концентрированных растворах солей — хлоридов, сульфатов или нитратов щелочных металлов. Используют очень высокие плотности тока — сотни и тысячи кА/м^2 в расчете на поверхность рабочих анодных участков. Плотности тока 100 кА/м^2 соответствует скорость растворения железа около $0,15 \text{ мм/мин}$. Такова же должна быть скорость подвода катода в сторону анода. Для отвода продуктов реакции и образующегося тепла применяют мощный проток раствора через рабочую щель, например, со скоростью 10 м/с .

Точность ЭХРО определяется тем, насколько удастся избежать рассеивание тока за пределы обрабатываемых участков. Для уменьшения этого рассеивания подбирают такие условия, чтобы соседние необрабатываемые участки были запассивированы. В оптимальных условиях достигается точность заданных размеров до $0,1 \text{ мм}$.

18.7. КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Катодное осаждение (электрокристаллизация) металлов — основной процесс в электрометаллургии и гальванотехнике.

Различают два вида осаждения металла — на том же метал-

ле или на подложке (матрице) из другого металла. В последнем случае возможен ряд особенностей.

Субпотенциальное осаждение атомов металла: за счет энергии взаимодействия разрядившихся адсорбированных атомов металла с чужеродной подложкой катодный процесс разряда ограниченного количества ионов металла с образованием адатомов возможен при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал данной системы и потенциал стационарного осаждения металла.

Внедрение металла: разрядившиеся атомы металла в некоторых случаях внедряются в металл-подложку с образованием в поверхностном слое и на некоторой глубине сплавов или интерметаллических соединений. Такое явление давно известно для разряда металлов на жидкой ртути с образованием жидких или твердых амальгам. В последние годы показано, что аналогичное явление наблюдается при разряде ионов металлов на многих твердых металлах (Б. Н. Кабанов, 1962 г.).

Эпитаксия: если кристаллографические параметры осаждаемого металла не слишком (не более, чем на 15%) отличаются от параметров металла-подложки, то во многих случаях структура осадка повторяет структуру подложки. Влияние структуры основы может сказаться на большой глубине осадка — до 1 мкм (несколько тысяч атомных слоев осаждаемого металла). Явление эпитаксии четко выражено для осадков из меди, серебра и цинка.

Важная проблема при осаждении металла — качество сцепления осадка с основой (как чужеродной, так из того же металла). В гальваностегии одним из основных требований является высокая прочность и надежность сцепления. В гидрометаллургии и гальванопластике металлы часто осаждают на чужеродную матрицу и потом отделяют от нее; здесь, наоборот, требуется слабое сцепление. Кроме других возможных причин, качество сцепления зависит от структуры и степени чистоты поверхности подложки. Поэтому перед началом осаждения подложку тщательно обрабатывают как механическими (шлифовка, полировка), так и химическими средствами (травление, обезжиривание).

После образования первичного слоя осадка на чужеродной основе дальнейший рост слоя протекает уже по закономерностям осаждения металла на том же металле. Если, однако, ненадолго прерывать ток, то поверхность уже осажденного металла пассивируется и после повторного включения тока опять возникают затруднения при образовании первых зародышей, точно так же, как и в начале осаждения на чужеродной основе (см. разд. 15.3). Причина этой пассивации — адсорбция органических примесей (загрязнений) из раствора. Предварительная тщательная очистка раствора отодвигает срок наступления такой пассивации.

18.7.1. Поляризация при осаждении металлов

В стационарном состоянии поляризация мало поляризуемых металлов обусловлена в основном ограниченной скоростью подвода реагентов (концентрационная поляризация) и явлениями, наблюдаемыми при росте кристаллитов. Для сильно поляризуемых металлов наблюдается значительная активационная поляризация, связанная со стадией разряда ионов металла. На этом фоне вклад, вызванный ростом новой фазы, сказывается мало. Опыт показывает, что для таких металлов значения поляризации при электрокристаллизации и при разряде ионов металла на ртутном электроде (без образования новой фазы) близки.

Поляризация при осаждении металла очень чувствительна к составу раствора. Она сильно увеличивается при наличии в растворе ряда комплексообразователей, а также поверхностно-активных веществ. В гальванотехнике широко распространено осаждение металлов из растворов комплексных солей данного металла, например цианидных комплексов. В таких растворах металл входит в состав разных комплексных анионов типа $M(CN)_k^{(k-z_+)-}$ с разными значениями k , находящихся в равновесии друг с другом (см. разд. 10.9). Так как катодное осаждение металлов чаще всего происходит в области потенциалов, где поверхность заряжена отрицательно и ψ' -потенциал принимает отрицательные значения, приповерхностная концентрация анионов меньше, чем в объеме раствора (см. разд. 14.2). Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше зарядность аниона. Поэтому можно считать, что разряду подвергаются только частицы с низким отрицательным зарядом $(k-z_+)Q_0$, даже если их относительная концентрация мала. Сильная поляризация при разряде этих ионов может быть обусловлена рядом причин: замедленной химической стадией восполнения запаса реагирующих частиц в результате диссоциации комплексов с более высоким значением k , замедленной десорбцией лигандов с поверхности после разряда ионов и др. Иногда наблюдается спад тока после перехода через т. н. з. — эффект электростатического отталкивания анионов с отрицательно заряженной поверхности (ср. рис. 14.5).

Влияние поверхностно-активных веществ на поляризацию тоже может быть вызвано рядом причин: влиянием на строение д. э. с. (изменение ψ' -потенциала), образованием довольно прочных адсорбционных слоев на поверхности электрода, затрудняющих проникновение реагирующих частиц (см. разд. 14.3.2). Почти во всех случаях в начальной стадии процесса наблюдаются характерные пики повышенной поляризации, связанные с образованием зародышей новой фазы.

18.7.2. Параллельные реакции

Для многих систем металл/раствор равновесный электродный потенциал отрицательнее равновесного потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе. Даже если это не

так, потенциал электрода при реакции катодного осаждения металла из-за поляризации может оказаться отрицательнее потенциала о. в. э. В этом случае параллельно с разрядом ионов металла будет наблюдаться катодное выделение водорода (если только поляризация этой реакции на данном металле не очень велика). Характерный пример — катодное осаждение цинка из кислого раствора сульфата цинка, сопровождающееся обильным выделением водорода. В этих случаях выход по току металла зависит от многих факторов: плотности тока, состава раствора и др.

Параллельное выделение водорода может привести к двум последствиям.

1. При выделении водорода по реакции (3.60), в отличие от реакции разряда ионов металла прикатодный слой раствора подщелачивается. При определенном значении рН этого слоя начинается выпадение гидроксидов или оксосолей данного металла, что сказывается на механизме его дальнейшего осаждения, а также на свойствах и структуре получающегося осадка.

2. При одновременном разряде водородных ионов образующиеся адсорбированные атомы водорода внедряются в растущий осадок металла. Это изменяет механические свойства металла — появляется так называемая водородная хрупкость. Данное явление четко выражено для металлов группы железа и менее сильно для меди, цинка. Оно не наблюдается при осаждении кадмия или свинца.

Если в растворе имеются ионы различных металлов M^{z+} и N^{z+} , то возможен одновременный разряд ионов с образованием сплава этих металлов. Для этого потенциал электрода должен быть отрицательнее потенциала более электроотрицательного металла М. Если концентрация ионов более электроположительного металла N^{z+} невелика, потенциал электрода сдвигается до данного значения в результате концентрационной поляризации. Если же концентрация этих ионов велика, равновесные потенциалы обоих металлов сильно различаются и металл N малополяризуем, то разряд более электроотрицательных ионов затруднен. В этом случае сблизить равновесные потенциалы двух металлов можно путем подбора подходящих комплексообразователей. Электролитическое образование металлических сплавов применяют в ряде отраслей техники.

Рафинирование (очистка от примесей) металлов основано на разделении процессов растворения и катодного осаждения разных металлов. При анодном растворении исходного образца наряду с основным металлом растворяются примеси других, более электроотрицательных металлов. Более электроположительные примеси не растворяются, а выпадают в шлам, который потом отделяется от раствора. При последующем катодном осаждении основного металла из полученного раствора электроотрицательные примеси при выбранном потенциале не осаждаются, а остаются в растворе. Таким образом достигается достаточно полное отделение основного металла от других металлов — как более электроположительных, так и более электроотрицательных.

Металл высокой степени чистоты можно получить путем предварительной очистки раствора с помощью фракционного осаждения металла на ртуть и последующего фракционного растворения образующейся амальгамы.

18.7.3. Структура металлического осадка

В гидроэлектрометаллургии и в гальваностегии при катодном осаждении металлов стремятся в основном к получению компактных, малопористых осадков. Остальные требования к осадкам в этих двух областях электрохимической технологии раз-

личны. Основная задача гидроэлектрометаллургии — получение металла определенной степени чистоты. В то же время в гальваностегии требуются механическая прочность, твердость, отсутствие внутренних напряжений, определенные оптические свойства осадка. Поэтому в гальваностегии уделяют большое внимание исследованию действия различных факторов на структуру металлических покрытий.

Структура металлического осадка определяется, в первую очередь, размерами кристаллитов, их внешней формой (огранкой), характером их расположения и взаимной ориентацией. При электрокристаллизации имеются два фактора, которые могут влиять на ориентацию и пространственное расположение микрорекристаллов: направление поля (электрического тока) и природа подложки. Если степень ориентации кристаллитов в определенном направлении велика, то говорят о текстурировании осадка. Если же кристаллическая решетка изменена под влиянием подложки, то говорят об эпитаксии.

Существуют различные виды классификации осадков по структуре. Согласно одной из них условно различают: а) неориентированные мелкокристаллические осадки; б) малоориентированные крупнокристаллические осадки; в) текстурированные компактные осадки, ориентированные в направлении поля (столбчатые осадки); г) изолированные кристаллы, ориентированные преимущественно в направлении поля (рыхлые осадки, дендриты).

Структура металлического осадка зависит от большого числа факторов: состава раствора, наличия в нем примесей, плотности тока, предварительной подготовки поверхности и др.

Существует весьма общее правило: увеличение активационной поляризации при осаждении металлов способствует образованию мелкокристаллических плотных осадков. В растворах простых солей при осаждении малополяризуемых металлов образуются рыхлые крупнокристаллические осадки, а при осаждении металлов с большой поляризуемостью — сравнительно плотные мелкокристаллические. Добавление в растворы солей малополяризуемых металлов различных комплексообразователей или поверхностно-активных веществ приводит к сильному увеличению поляризации и в результате к образованию мелкокристаллических осадков.

Такая зависимость объясняется довольно просто: если первичная стадия разряда ионов металла заторможена, то связанная с ней значительная поляризация электрода компенсирует энергетические затруднения при образовании новых зародышей металла и способствует увеличению их числа; в результате каждый отдельный зародыш вырастает лишь незначительно.

Образованию новых зародышей и формированию мелкозернистого осадка способствует также сохранение высокой концентрации разряжающихся ионов металла в приэлектродном слое раствора. Поэтому концентрационная поляризация оказывает влияние, обратное активационной поляризации. Для уменьшения концентрационной поляризации применяют растворы электролитов довольно высокой концентрации, интенсивное перемешивание и т. д. С этой же целью иногда применяют особые режимы электролиза — прерывистый, реверсивный (с периодическими обратными, анодными импульсами) или асим-

метричный ток (наложение переменной составляющей на постоянный ток).

Увеличение плотности тока и связанный с этим рост поляризации также способствуют образованию компактного мелкокристаллического осадка. Однако при высоких плотностях тока, приближающихся к предельному диффузионному току, часто наблюдается противоположное влияние: из-за обеднения приэлектродного слоя раствора реагирующими ионами начинается неравномерный рост кристаллов — усиленный рост выступающих центров осадка навстречу потоку разряжающихся ионов. При этом образуются рыхлые губчатые осадки, а иногда и четко выраженные дендриты (ветвистые или игольчатые древовидные кристаллы). В частности, электролиз при плотности тока, близкой к предельной, часто используют для получения металлического порошка, самопроизвольно отделяющегося от подложки. При больших плотностях тока возможно также ухудшение качества покрытия из-за одновременного выделения водорода и вследствие образования в результате подщелачивания раствора гидроксидов и оксосолей металла.

Влияние поверхностно-активных веществ на электролитическое осаждение металлов очень разнообразно. Чаще всего они резко повышают поляризацию электрода и тем самым вызывают образование мелкокристаллических осадков. Так как при электрохимическом осаждении все время образуются и растут новые участки металлической поверхности, то действие ПАВ в значительной степени зависит от соотношения скоростей образования новой поверхности и адсорбции на ней данного вещества. В отдельных случаях ПАВ адсорбируются на медленно растущих гранях (например, на боковой грани нитевидного кристалла) и не успевают адсорбироваться на быстро растущей (торцевой) грани. Это приводит к усилению роста дендритообразных кристаллов. В других случаях, наоборот, ПАВ способствует выравниванию профиля поверхности и устранению макрошероховатостей на ней (блескообразователи).

Из сказанного вытекает, что для получения высококачественных металлических покрытий необходимо использовать растворы электролитов сложного состава. Эти растворы содержат, как правило, следующие компоненты: а) соль осаждаемого металла, б) комплексообразователь, в) фон (нейтральную соль, увеличивающую электропроводность), г) буферную добавку, способствующую сохранению оптимального значения рН раствора, д) добавки, уменьшающие пассивацию анода, е) поверхностно-активные вещества и др.

18.8. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕАГИРУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ

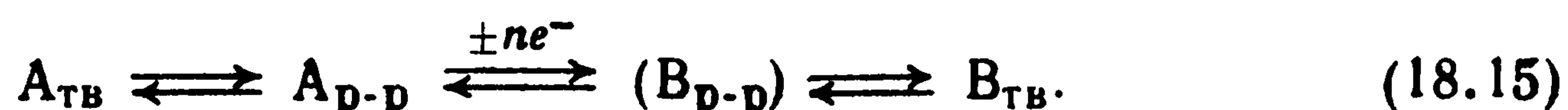
В качестве реагирующих электродов можно использовать не только металлы, но и другие твердые вещества, обладающие хотя бы небольшой электронной проводимостью. В ходе реакции

твердая фаза такого вещества превращается в твердую фазу другого вещества или же образуются растворимые продукты реакции. В первом случае говорят о твердофазных реакциях. Реакции с твердыми неметаллическими реагентами имеют место в химических источниках тока, в которых в качестве электродных материалов широко используют разные оксиды (MnO_2 , PbO_2 , NiOOH , Ag_2O и др.) и малорастворимые соли (PbSO_4 , AgCl и др.). В ходе электрохимической реакции эти соединения превращаются в соединения другого валентного состояния металла или в металл.

Неметаллические электроды чаще всего готовят путем прессования или вальцевания дисперсных порошков твердого вещества. Для придания электроду механической прочности в активную массу добавляют связующие вещества, а для увеличения электронной проводимости электрода и улучшения распределения тока — электропроводные добавки (сажу, графит, дисперсные порошки металлов). Электроды такого типа пористые и имеют сравнительно большую удельную поверхность. Пористость облегчает доставку растворенных участников реакции (ионов H^+ , OH^- и др.) во внутренние слои электрода.

Механизм твердофазных реакций не простой. В ходе реакции разрушается кристаллическая решетка одного вещества и образуется новая решетка другого. Различают три типа твердофазных реакций.

Реакции через раствор. Для веществ, имеющих хотя бы небольшую растворимость (например, 10^{-6} моль/л), реакция часто протекает с участием именно растворенных частиц по схеме



По этому механизму протекают, в частности, реакции превращения сульфата свинца на электродах свинцового аккумулятора [реакции (16.2) и (16.3)].

Реакции такого типа могут протекать и в том случае, когда электропроводность одной из фаз очень мала или практически отсутствует. В этих реакциях места разрушения кристаллической решетки реагента и образования решетки продукта пространственно разделены. В ходе реакции растворенные частицы диффундируют от мест растворения до мест их дальнейшего превращения и образования зародышей новой фазы. Длина пути диффузии в растворе зависит от степени дисперсности исходного реагента и образующегося продукта и чаще всего лежит в пределах 10^{-5} — 10^{-3} м.

Топохимические реакции. Топохимическими называют реакции, в которых все стадии, в том числе стадия образования зародышей новой фазы, сосредоточены на границе раздела двух твердых фаз — реагента и продукта. По мере протекания реакции эта поверхность раздела постепенно передвигается в сторону реагента. В электрохимической системе топахимическая реакция может протекать только в том случае, если реагент или продукт достаточно пористы, чтобы обеспечить доступ реагирующих частиц из раствора к каждому отдельному реакционному месту. Число примеров, когда электрохимическая реакция протекает по истинно топахимическому механизму, невелико.

Реакции внедрения (реакции с образованием фаз переменного состава). Примером реакции внедрения является катодное восстановление диоксида марганца, протекающее при разряде положительного электрода марганцево-цинковых элементов. Реакцию эту можно изобразить уравнением



В ходе реакции в кристаллическую решетку диоксида марганца внедряются протоны, образовавшиеся из молекул воды или из ионов гидроксония H_3O^+ раствора. Одновременно эквивалентное число ионов Mn^{4+} решетки восстанавливается поступающими из внешней цепи электронами до ионов Mn^{3+} . Таким образом общий баланс положительных и отрицательных зарядов в кристаллической решетке не меняется. До определенного предела при внедрении протонов не изменяется и структура кристаллической решетки диоксида марганца, хотя возможно некоторое незначительное увеличение параметров решетки. Таким образом, накопление продукта реакции — оксида Mn^{III} — происходит без образования новой фазы, с сохранением гомогенности исходной фазы реагента. Поэтому реакции такого типа называют также гомогенными твердофазными реакциями.

Степень восстановления фазы переменного состава можно охарактеризовать отношением x количества ионов Mn^{3+} в решетке к общему количеству ионов марганца или, что то же самое, отношением количества протонов к общему количеству ионов марганца.

После достижения определенной концентрации x протонов в решетке система становится неустойчивой и в ней возможно самопроизвольное фазовое превращение — образование новой самостоятельной фазы MnOON . Само фазовое превращение происходит по топохимическому механизму. После этого при дальнейшем восстановлении состав фаз реагента и продукта сохраняется постоянным; изменяется только их относительное количество (гетерогенная твердофазная реакция). Фазовое превращение в диоксиде марганца происходит в зависимости от условий при значениях степени восстановления $x = 0,5 \div 1$.

По аналогичному механизму путем внедрения протонов в NiOON с образованием Ni(OH)_2 происходит реакция разряда оксидно-никелевых электродов щелочных аккумуляторов. При заряде реакция протекает в обратном направлении — из кристаллической решетки гидроксида никеля протоны удаляются в раствор. В случае диоксида марганца реакция в гомогенной области тоже обратима. Однако после наступления фазового перехода и образования самостоятельной фазы MnOON она становится практически необратимой, и такой электрод уже больше не может быть заряжен.

В последние годы обнаружено, что ряд твердых веществ (некоторые оксиды и другие соединения переходных металлов) способны обратимо внедрять (интеркалировать) не только протоны, но и другие катионы и анионы, например



Эти соединения внедрения представляют большой интерес в связи с проблемой создания новых видов аккумуляторов, в ча-

Рис. 18.10. Разрядные кривые элементов с положительными неметаллическими электродами:

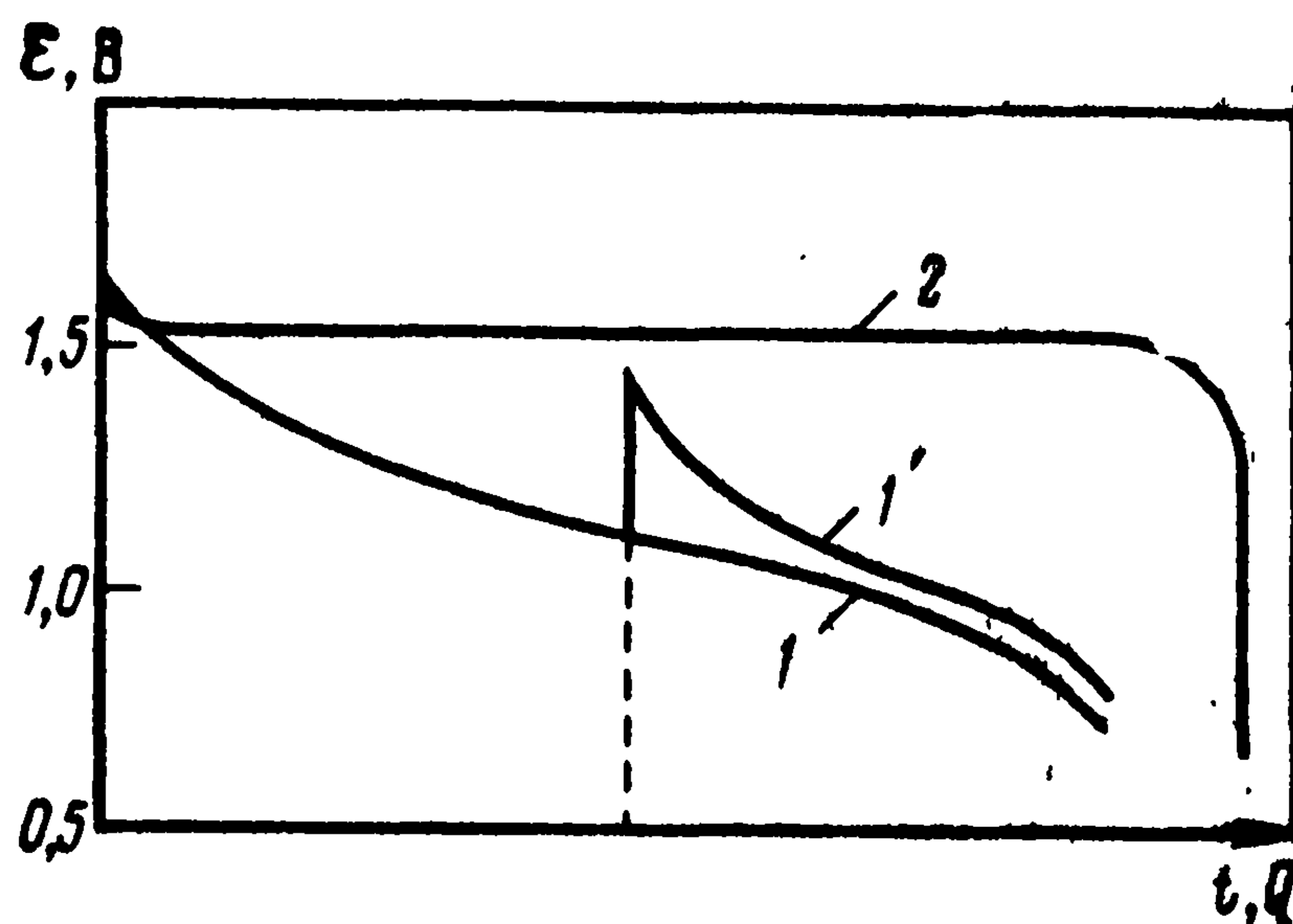
1 — MnO_2 ; 2 — Ag_2O (1' — влияние прерывания разряда на кривую для MnO_2)

стности с использованием литиевых электродов в неводных растворах.

Способность к внедрению ионов у этих соединений вызвано наличием в их кристаллической структуре своеобразных каналов, по которым возможно перемещение посторонних ионов. В некоторых соединениях кристаллическая решетка имеет слоистую структуру с довольно большими межплоскостными зазорами, куда внедряются ионы из раствора (наподобие графита, у которого, кстати тоже имеется тенденция к внедрению ионов).

При протекании гетерогенных твердофазных реакций равновесный потенциал электрода зависит только от природы первой и второй фаз, но не от их относительного количества. Поэтому при отключении тока после частичного восстановления или окисления потенциал электрода не зависит от степени окисления. Если же твердофазная реакция гомогенна и образуется фаза переменного состава, то по мере изменения степени окисления плавно меняется и равновесный потенциал. Поэтому разрядные кривые ХИТ, в которых протекают гомогенные твердофазные реакции (например, реакция восстановления диоксида марганца, кривая 1 на рис. 18.10) характеризуются постепенным снижением разрядного напряжения, в то время как при протекании гетерогенного процесса (например, восстановления оксида серебра, кривая 2) разрядное напряжение в течение длительного времени постоянно.

Характерной особенностью гомогенной твердофазной реакции является замедленность диффузии внедрившейся частицы в кристаллической решетке. Поэтому внутри отдельного зерна в ходе реакции наблюдается неравномерное распределение концентрации этих частиц: вблизи поверхности концентрация изменяется быстрее, чем в глубине зерна. Это приводит к гистерезисным явлениям. Так, если частично разрядить электрод из диоксида марганца током повышенной плотности и потом выключить ток, то в первый момент после отключения потенциал будет довольно отрицателен. Затем начинается диффузионное выравнивание концентрации внутри зерна, и потенциал смещается в положительную сторону до равновесного для данной степени окисления значения. Это является причиной так называемого «отдыха» марганцево-цинковых элементов после перерыва разряда (кривая 1').



РЕАКЦИИ НА НЕРАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

19.1. РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ — ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА

Уравнения этих реакций в водных растворах следующие:



Реакция катодного выделения водорода — одна из самых распространенных электрохимических реакций. Она является основной реакцией при электролитическом производстве водорода, вспомогательной при производстве большинства веществ, образующихся на аноде, в том числе при производстве хлора, побочной реакцией многих катодных процессов, в частности в гидроэлектрометаллургии. Она играет значительную роль при коррозии металлов. Характерная особенность этой реакции — возможность протекания в любом водном растворе, без добавления специальных реагентов. Обратную реакцию анодной ионизации молекулярного водорода используют в ХИТ.

Равновесный потенциал водородного электрода устанавливается на электродах из платинированной платины и из других дисперсных металлов платиновой группы как в кислых, так и в щелочных растворах. В щелочных растворах он устанавливается также на электродах из дисперсного никеля, а в кислых — из дисперсного карбида вольфрама WC. Все эти электроды чувствительны к загрязнениям — уже при небольшой концентрации адсорбирующихся примесей они теряют свою активность, и их бестоковый потенциал больше не соответствует равновесному потенциалу водородной реакции. Электроды из неплатиновых металлов, кроме того, чувствительны к окислительным воздействиям. На других металлах водородный потенциал не устанавливается из-за низкого значения тока обмена водорода, а также вследствие искажающего влияния процесса саморастворения, которому подвержены многие металлы (в частности, железо) в области равновесного водородного потенциала.

При катодной поляризации в области потенциалов выделения водорода большинство металлов (кроме щелочных и щелочноземельных) коррозионно-устойчивы, и эта реакция может быть реализована на многих из них. В связи с этим она была предметом многочисленных исследований и стала основной модельной реакцией для развития современных представлений о кинетике электрохимических реакций. Многие из закономерностей, изложенных в гл. 6, 13 и 14, были установлены при изучении именно этой реакции.

Раньше повышенное значение напряжения электролизных ячеек (перенапряжение ячейки) связывали главным образом с

Рис. 19.1. Поляризационные кривые для реакции выделения водорода на различных металлах из кислых растворов

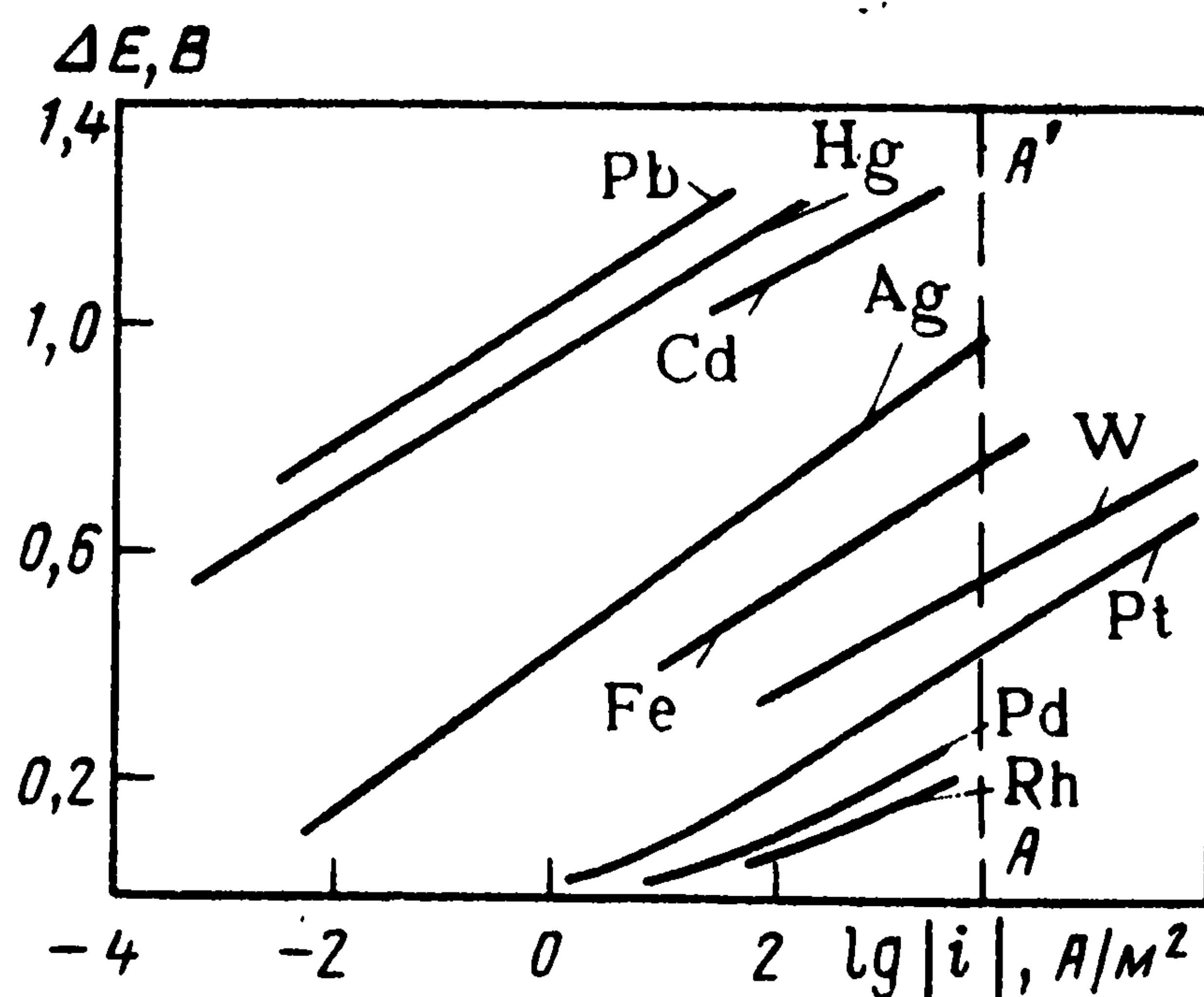
поляризацией реакции выделения водорода. Поэтому для данного вида поляризации укоренился термин «перенапряжение водорода».

Диапазон плотностей тока, встречающихся при протекании реакции катодного выделения водорода, чрезвычайно широк. Процессы коррозии металлов могут стать заметными при скоростях выделения водорода порядка 10^{-4} — 10^{-3} А/м², а в промышленных электролизерах, на катоде которых протекает эта реакция, плотность тока достигает значений 10^4 А/м² и больше.

В щелочных растворах равновесный потенциал водородной реакции и реальные потенциалы выделения водорода (с учетом поляризации) сдвинуты в отрицательную сторону. В связи с этим изучение этой реакции затруднено: на многих электродах наряду с выделением водорода возможен разряд катионов раствора и внедрение образующихся атомов металла в кристаллическую решетку электродного материала (см. разд. 18.7). За счет энергии образования сплава этот процесс происходит при потенциалах, более положительных равновесного потенциала данного металла, поэтому вклад этой реакции в общий ток при катодной поляризации может быть большим. В области средних значений рН во избежание заметного изменения кислотности раствора из-за расходования ионов гидроксония или образования ионов гидроксила используют буферные растворы.

На рис. 19.1 приведены поляризационные кривые для реакции выделения водорода из кислых растворов электролитов на электродах из разных металлов. Результаты поляризационных измерений очень чувствительны к условиям опыта, в частности, к степени чистоты поверхности электрода и раствора; по этой причине данные разных авторов заметно расходятся. Тем не менее приведенные кривые дают правильное представление об общих закономерностях.

Как видно из рисунка, в полулогарифмических координатах ΔE — $\lg|i|$ поляризационные зависимости имеют линейный вид, т. е. подчиняются уравнению Тафеля (6.3). Для большинства металлов значения коэффициентов наклона b' практически совпадают и составляют $0,11 \div 0,13$ В. Вместе с тем абсолютные значения поляризации при заданной плотности тока колеблются в широких пределах. Соответственно изменяются значения тока обмена (пересечение экстраполированных участков поляризационных кривых с осью абсцисс) и константы a в уравнении Тафеля. При использовании этого уравнения плотности тока по традиции выражают в А/см², а не А/м²; соответственно приво-



димые в литературе значения константы a относятся к плотности тока $1 \text{ А/см}^2 = 10^4 \text{ А/м}^2$ (пересечение с линией AA').

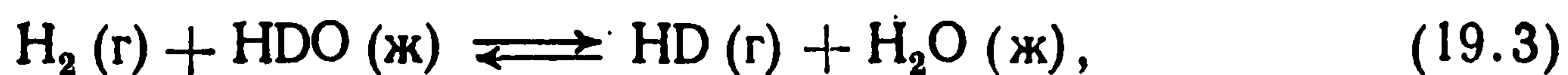
Самые высокие значения поляризации наблюдаются на s - или p -металлах: свинце, ртути и некоторых других («металлы с высоким перенапряжением водорода»), а самые низкие значения — на переходных d -металлах, в частности, на металлах платиновой группы («металлы с низким перенапряжением водорода»). Разность значений константы a для свинца и родия по данным рис. 19.1 составляет 1,25 В. С учетом наклона поляризационной кривой это соответствует изменению скорости реакции при одном и том же потенциале примерно в 10^{11} раз; ток обмена изменяется от 10^{-14} А/м^2 для свинца до $3 \cdot 10^{-3} \text{ А/м}^2$ для родия. Такое сильное изменение скорости на разных металлических электродах характерно именно для реакции катодного выделения водорода.

В водных растворах примерно на 7000 атомов обычного изотопа водорода (протия H) приходится один атом дейтерия D . Поляризация при выделении «тяжелого» водорода HD примерно на 0,1 В выше, чем при выделении обычного водорода H_2 . В связи с этим при электролизе газ обогащается протием, а оставшийся раствор — дейтерием. Относительную степень этого обогащения называют коэффициентом разделения изотопов водорода (КР).

$$S = (D/H)^{(ж)} / (D/H)^{(г)} \quad (19.2)$$

(здесь H и D — соответственно атомные доли протия и дейтерия).

Значения КР зависят от природы электрода, состояния его поверхности, состава раствора и от других факторов; они колеблются (при 75°C) от 3—4 для ртути и платинированной платины до 7—8 для железа и графита, т. е. они не связаны с общим значением поляризации электрода. Значения КР несколько занижены из-за реакции изотопного обмена между газом и жидкостью



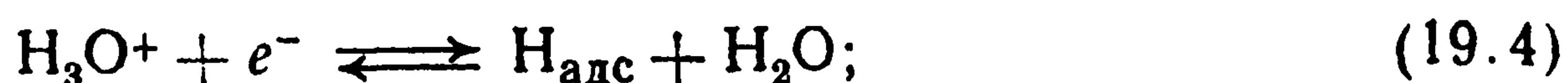
которая затрудняет разделение изотопов и по-разному каталитически ускоряется на поверхности различных металлов. Уменьшением влияния этой реакции можно объяснить рост значения КР при уменьшении температуры, а также при увеличении плотности тока.

В отличие от катодной реакции, анодная реакция окисления (ионизации) молекулярного водорода может быть изучена только на немногих электродных материалах — на металлах платиновой группы, на карбиде вольфрама и в щелочных растворах на никеле. Другие металлы либо недостаточно устойчивы в данной области потенциалов, либо неактивны по отношению к этой реакции. На упомянутых материалах она может быть реализована только в сравнительно узком интервале потенциалов. При положительных потенциалах на поверхности образуются адсорбционные или фазовые оксидные слои, тормозящие реакцию. Поэтому по мере увеличения поляризации анодный ток вначале увеличивается, а потом снижается (см. рис. 18.3), т. е. электрод пассивируется. В случае никеля и карбида вольфрама эти изменения могут оказаться необратимыми: при возвращении в область более отрицательных потенциалов оксидный слой полностью не восстанавливается и активность остается низкой.

19.1.1. Механизм реакции выделения водорода

Реакция катодного выделения водорода — сложная двухэлектронная реакция, протекающая последовательно через несколько более простых промежуточных стадий. Такими стадиями (каж-

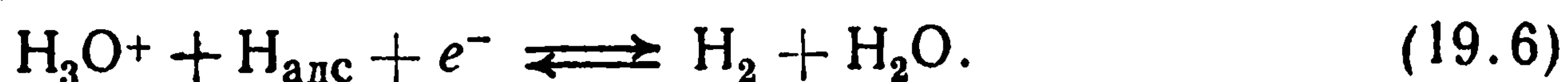
дую из них иногда называют по фамилии ученого, предполагавшего, что она лимитирует общую скорость реакции) являются:
А) стадия разряда (стадия Фольмера)



Б) стадия рекомбинации (стадия Тафеля)



В) стадия электрохимической десорбции (стадия Гейровского)



Эти три стадии по-разному сочетаются в трех возможных маршрутах реакции: I, II и III. Изобразим эти маршруты в виде аналогичном приведенному в разд. 13.1:

Стадия k	l_k	$\mu_k(\text{I})$	$\mu_k(\text{II})$	$\mu_k(\text{III})$
А	1	2	1	—
Б	0	1	—	1*
В	1	—	1	2

Примечание: звездочка означает, что при катодном выделении водорода по третьему маршруту стадия Б протекает по уравнению (19.5) справа налево.

Важно не только установление реального маршрута реакции для разных условий опыта, но и решение вопроса о том, какая из двух последовательных стадий является лимитирующей в данном маршруте.

Раньше считали, что катодное выделение водорода протекает по маршруту I в виде последовательности стадий разряда и рекомбинации. И. Тафель в 1905 г. высказал мнение, что лимитирующей является стадия рекомбинации, в то время как стадия разряда равновесна (рекомбинационная теория водородного перенапряжения). Физической основой этой теории служит тот факт, что процесс рекомбинации двух атомов протекает не мгновенно (при каждом столкновении), а с некоторой небольшой скоростью. Это вызвано выделением значительной энергии при взаимодействии двух атомов; эта энергия концентрируется в образующейся молекуле и вызывает ее обратный распад на атомы. На различных катализаторах, в частности, на металлах, реакция ускоряется за счет отвода части избыточной энергии поверхностью катализатора. Веским доводом в пользу рекомбинационной теории было существование параллелизма между каталитической активностью разных металлов в реакции рекомбинации атомов водорода и их активностью при катодном выделении водорода. Скорости обеих реакций увеличиваются, например, в ряду $\text{Pb} < \text{Zn} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Pt}$.

Замедленность стадии рекомбинации атомов водорода приводит при катодном токе к увеличению их поверхностной концентрации (степени заполнения поверхности) $\theta_{\text{H},i}$ по сравнению со значением в отсутствие тока $\theta_{\text{H},0}$. Согласно рекомбинационной теории, из-за равновесности стадии А поляризация связана именно с этими изменениями. Если считать, что актив-

ность адсорбированного атомного водорода пропорциональна его поверхностной концентрации, то

$$\Delta E = (RT/F) \ln (\theta_{H,i}/\theta_{H,0}). \quad (19.7)$$

Для однородной поверхности скорость стадии рекомбинации атомов пропорциональна квадрату их поверхностной концентрации

$$v_B = k\theta_{H,i}^2 \quad (19.8)$$

При реакции по первому маршруту эта скорость пропорциональна общему току i : $-i = 2Fv_B$ (независимо от того, какая из стадий замедлена). Объединяя последние два уравнения, получаем

$$-\Delta E = \text{const} + (RT/2F) \ln |i|. \quad (19.9)$$

Таким образом, с помощью рекомбинационной теории впервые была дана теоретическая интерпретация установленной на опыте линейной зависимости между поляризацией и логарифмом плотности тока. Правда, предлогарифмический коэффициент в уравнении (19.9) $[2,302(RT/2F) \approx 0,03 \text{ В}]$ в четыре раза меньше опытного значения коэффициента b' . Но в дальнейшем было показано, что при допущении о неоднородности поверхности можно получить значение этого коэффициента, более близкое к опытным значениям.

Основной недостаток этих представлений состоит в том, что с их помощью нельзя объяснить существенное влияние состава раствора и, в частности, значения рН на скорость электрохимической реакции. Поскольку в стадии рекомбинации водородные ионы не участвуют, скорость ее, в согласии с уравнением (19.8), не должна зависеть от рН раствора. Вместе с тем во многих случаях скорость выделения водорода при постоянном потенциале пропорциональна концентрации водородных ионов в растворе.

Предположение о замедленности разряда различных ионов высказывалось еще в конце 19 века. Эта замедленность объяснялась значительной энергией, требуемой для разрушения комплексных соединений (в том числе с участием молекул растворителя), в состав которых входят ионы раствора. По современным представлениям вклад в энергию активации вносит также необходимость реорганизации молекул растворителя вблизи разряжающихся ионов.

В 1930 г. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз использовали представление о замедленности стадии разряда для реакции катодного выделения водорода (теория замедленного разряда). Согласно этим представлениям, зависимость константы скорости электрохимической реакции от потенциала выражается уравнением (14.13). Так как в замедленной стадии А участвуют ионы водорода, скорость реакции пропорциональна их концентрации. Таким образом, общее кинетическое уравнение имеет вид

$$-i = -i_A = Fv_A = Fk_A c_{H^+} \exp(-\beta_A FE/RT). \quad (19.10)$$

Это уравнение объясняет опытные зависимости скорости реакции как от потенциала (при правдоподобном допущении, что $\beta_A \approx 0,5$), так и от рН раствора.

Предположение о том, что образующиеся в результате разряда адсорбированные атомы водорода удаляются с поверхно-

сти электрода путем рекомбинации, наталкивается на трудности (независимо от того, какая из стадий замедлена). Степень заполнения поверхности адсорбированными атомами $\theta_{H,i}$ может увеличиваться только до предельного значения, равного единице. Согласно уравнению (19.8), при этом достигается предельная скорость рекомбинации и, следовательно, и всей реакции в целом, скорость которой не может быть больше скорости любой из последовательных стадий. Однако на опыте для реакции выделения водорода такой предельный ток не наблюдается (в отсутствие концентрационной поляризации). Другая трудность связана с тем, что для металлов, у которых значения $\theta_{H,i}$ заведомо малы (например, для ртути), в уравнении (19.8) получаются неправдоподобно высокие значения константы k_B .

Эти затруднения снимаются, если принять, что реакция протекает по маршруту II, т. е. что адсорбированные атомы водорода удаляются с поверхности через стадию электрохимической десорбции. Эта стадия была впервые предложена Я. Гейровским в 1925 г.

Скорость этой стадии для электрода с однородной поверхностью можно представить в виде

$$-i_B = Fv_B = Fk_B c_{H+} \theta_{H,i} \exp(-\beta_B F/RT). \quad (19.11)$$

Стационарное заполнение поверхности атомами водорода $\theta_{H,i}$ можно найти исходя из баланса скоростей их образования и удаления. Разряд ионов происходит только на местах, свободных от адсорбированного водорода. Поэтому при наличии на поверхности заметных количеств водорода скорость реакции пропорциональна доле свободной поверхности; ее можно представить сокращенно в виде $h_A(1-\theta_{H,i})$, где коэффициент h_A объединяет все множители правой части уравнения (19.10) (значение этого коэффициента увеличивается по мере роста поляризации). Аналогично можно выразить скорость электрохимической десорбции в виде $h_B \theta_{H,i}$. В стационарном состоянии эти две скорости равны. Отсюда вытекает, что

$$\theta_{H,i} = h_A / (h_A + h_B), \quad (19.12)$$

т. е. степень заполнения всегда остается меньше единицы, и общий ток не лимитируется вследствие достижения полного заполнения поверхности.

Для реакции по второму маршруту общий ток равен суммарному току обеих стадий: $i = i_A + i_B = 2i_A = 2i_B$. Отсюда

$$-i = 2h_B \theta_{H,i} = 2h_A h_B / (h_A + h_B). \quad (19.13)$$

Скорости отдельных стадий катодного выделения водорода на разных металлах сложным образом зависят от энергии связи адсорбированного с поверхностью металла водорода \bar{q}_{M-H} . Для стадии разряда с увеличением энергии связи скорость сначала увеличивается из-за уменьшения энергии активации (см. разд. 14.4), затем скорость проходит через максимум и опять уменьшается вследствие увеличения адсорбции водорода, т. е. уменьшения доли свободной поверхности. Аналогичная картина наблюдается для стадий рекомбинации и электрохимической десорбции: с ростом энергии связи реак-

ция сначала ускоряется из-за роста поверхностной концентрации, а затем уменьшается из-за роста энергии активации десорбции.

Подробный анализ этих явлений показывает, что в большинстве случаев реакция протекает по второму маршруту. Для металлов с малыми и средними значениями энергии связи (*s*- или *p*-металлов и некоторых переходных металлов) более вероятен замедленный разряд с последующей электрохимической десорбцией. Для переходных металлов с высоким значением энергии связи (никель, вольфрам, тантал и др.) более вероятна замедленная электрохимическая десорбция. Реакция по первому маршруту с замедленной стадией рекомбинации наблюдается, по-видимому, только для активированных электродов из платиновых металлов в области невысоких поляризаций. Часто реализуются условия, когда разные стадии протекают со сравнимыми скоростями. Возможность протекания реакции по третьему маршруту пока еще четко не доказана.

19.1.2. Влияние состава раствора

Водород может выделяться в результате разряда не только ионов гидроксония H_3O^+ , но и других доноров протона HA , находящихся в растворе, в том числе и самых молекул воды



где $\text{HA} = \text{H}_3\text{O}^+$, H_2O , NH_4^+ , RSH и т. д. Возникает вопрос об относительном вкладе реакций с разными донорами протонов. Как общее правило, в кислых растворах, где концентрация ионов H_3O^+ велика, основной вклад в общий ток вносят именно эти ионы; в щелочных растворах их концентрация очень мала и водород выделяется главным образом вследствие разряда молекул воды. При разряде ионов гидроксония скорость реакции при заданном потенциале E , согласно уравнениям (19.10) и (19.11), в первом приближении пропорциональна концентрации этих ионов. Из данных уравнений следует, что $(\partial E / \partial \lg c_{\text{H}^+})_i = 2,302 (RT/\beta F)$. Поскольку $\beta \approx 0,5$, при увеличении pH на единицу потенциал электрода смещается примерно на 0,12 В в отрицательную сторону (рис. 19.2, кривая 1). В то же время в щелочных растворах, где разряжаются молекулы воды, скорость реакции при заданном потенциале (или потенциал при заданной скорости) не зависит от pH раствора. Поскольку равновесный потенциал водородного электрода при увеличении pH на единицу смещается в отрицательную сторону на 0,06 В (кривая 3), поляризация при этом уменьшается. Зависимость поляризации при постоянном токе от pH проходит через максимум (кривая 2). В кислых растворах наклон кривой равен примерно 0,06 В, в щелочных — 0,06 В.

Возможное влияние других доноров протона проявляется в основном в нейтральных растворах, когда поляризация при разряде ионов H_3O^+ и молекул воды максимальна.

Состав раствора электролита влияет на скорость реакции выделения водорода не только через концентрацию разряжающихся частиц, но и косвенно, через строение двойного электрического слоя, в частности, через значение ψ' -потенциала. Общее уравнение (14.16), выражающее эту зависимость, принимает для

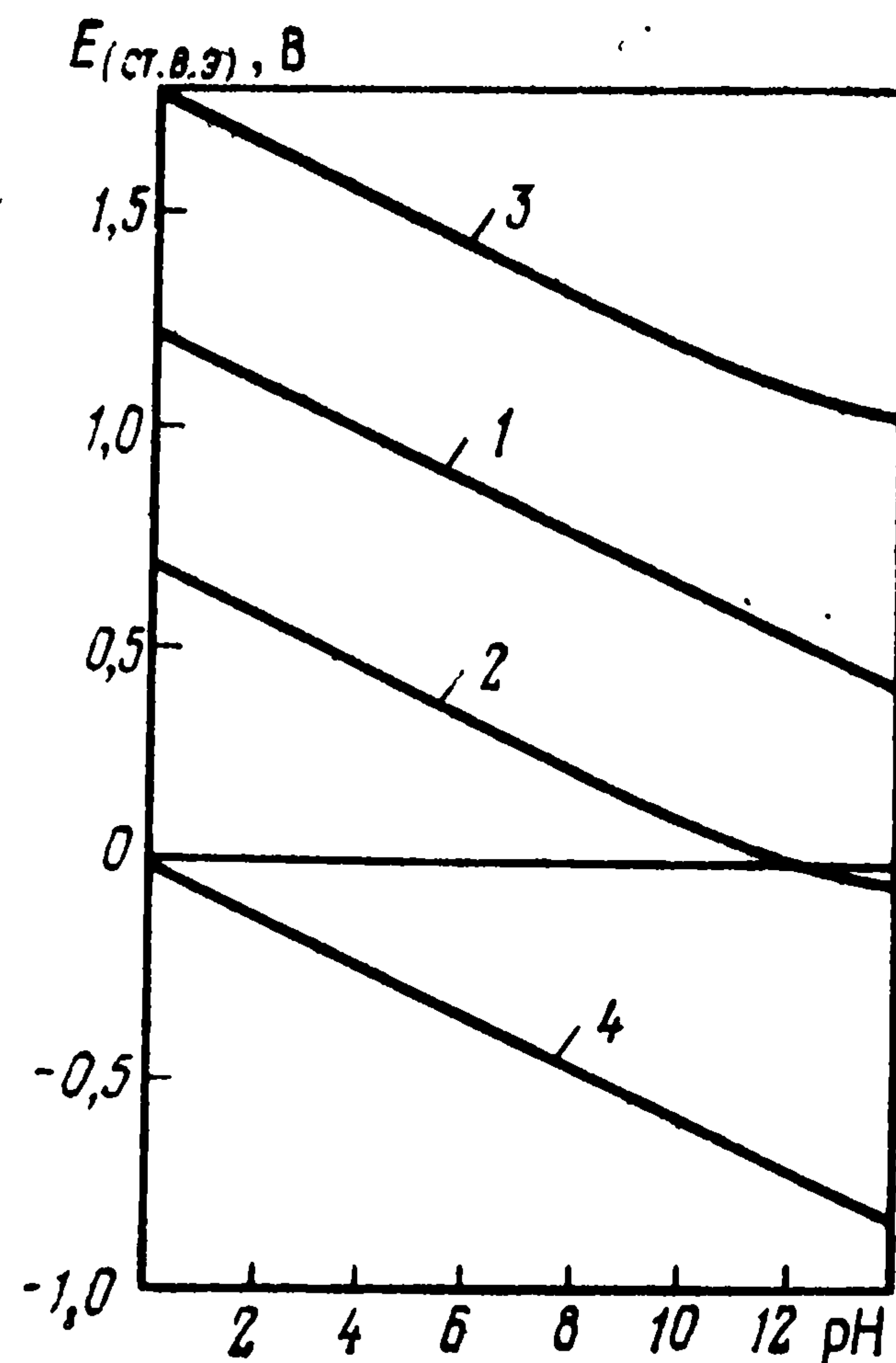
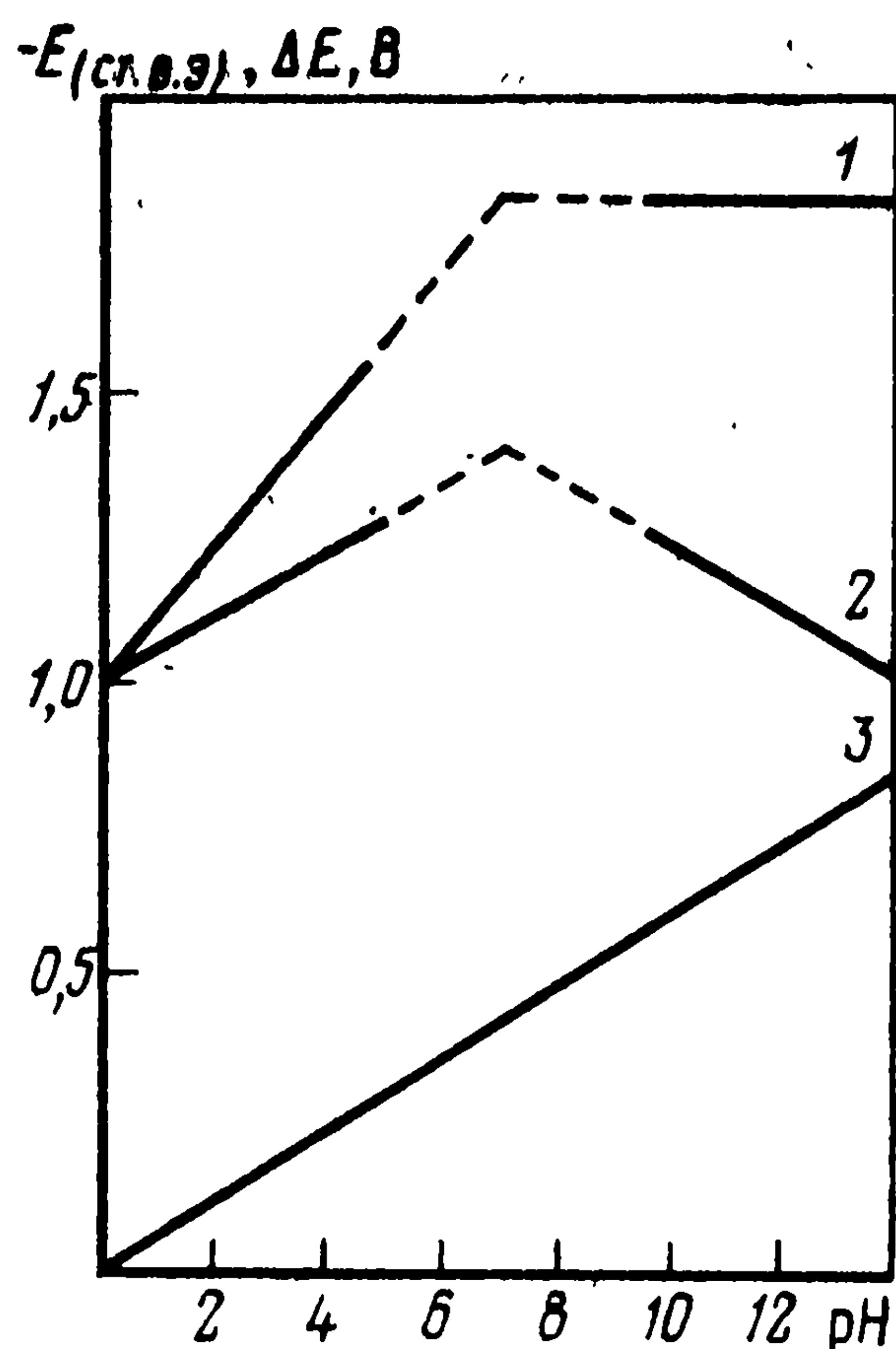


Рис. 19.2. Зависимость от pH потенциала (1) и поляризации (2) при катодном выделении водорода на ртутном электроде (100 А/м^2), а также равновесного потенциала водородного электрода (3)

Рис. 19.3. Зависимость от pH равновесных потенциалов разных реакций: 1 — реакция (19.17); 2 — (19.18); 3 — (19.19); 4 — (19.1)

рассматриваемой реакции вид (в кислых растворах при замедленном разряде)

$$-i = Fk_{\text{A}}c_{\text{H}^+} \exp [-(1 - \beta_{\text{A}}) F\psi'/RT] \exp (-\beta_{\text{A}} FE/RT). \quad (19.15)$$

В области катодного выделения водорода для большинства металлов ψ' -потенциал имеет отрицательное значение. Оно зависит как от общей концентрации электролита, так и от наличия в растворе специфически адсорбирующихся поверхностно-активных ионов. Поскольку значение ψ' -потенциала близко к значению ψ_2 -потенциала, для зависимости его от концентрации можно воспользоваться уравнением (12.48).

Рассмотрим несколько частных случаев. Приведенная на рис. 19.2 зависимость поляризации при постоянном токе от pH раствора относится к случаю, когда при изменении pH общая концентрация раствора заметно не изменяется (например, при большой концентрации фонового или буферного электролита). Если же измерения проводить в растворах чистой кислоты, без постороннего электролита, то при увеличении ее концентрации модуль ψ' -потенциала уменьшится, т. е. этот потенциал принимает менее отрицательные значения. Подставляя зависимость (12.48) в уравнение (19.15), получаем

$$-i = Fk_{\text{A}}'c_{\text{H}^+}^{\beta_{\text{A}}} \exp (-\beta_{\text{A}} FE/RT). \quad (19.16)$$

Из этого уравнения следует, что в рассматриваемом случае скорость реакции пропорциональна концентрации водородных ионов в дробной степени. Значение $(\partial E / \partial \lg c_{\text{H}^+})_i = 2,302 (RT/F)$, т. е. при увеличении pH раствора на единицу потенциал смещается в отрицательную сторону на 0,06, а не на 0,12 В, а значение поляризации не зависит от pH раствора. Если добавить в разбавленный раствор чистой кислоты избыток постороннего электролита, то скорость реакции уменьшится из-за смещения ψ' -потенциала в

положительную сторону. Влияние поверхностно-активных ионов (например, ионов I^- или $[NH_4]^+$) на реакцию выделения водорода, связанное с изменением ψ' -потенциала, описано в разд. 14.3.2 (см. рис. 14.6).

19.1.3. Способы воздействия на реакцию выделения водорода

В промышленных электролизерах, в которых на катоде выделяется водород (как основная или вспомогательная реакция), поляризация этой реакции увеличивает рабочее напряжение («перенапряжение») и тем самым расход электрической энергии, поэтому основная задача — максимально возможное снижение поляризации. Если же выделение водорода является нежелательной побочной реакцией (например, при осаждении металлов в гидроэлектрометаллургии), то наоборот, возникает задача увеличения поляризации этой реакции. В еще большей степени это относится к процессам коррозии, сопровождающимся выделением водорода.

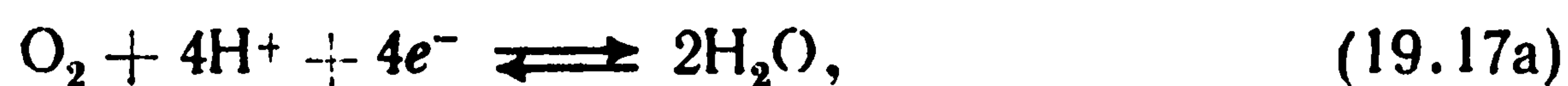
Для снижения поляризации при выделении водорода необходимо, прежде всего, правильно выбирать электродные материалы. В щелочных растворах наиболее подходящими с этой точки зрения являются металлы и сплавы группы железа: железо, сталь, двойные и тройные сплавы, включающие никель и кобальт. Так как при выделении водорода раствор вблизи поверхности катода подщелачивается, эти материалы можно в отдельных случаях использовать без заметной коррозии и в нейтральных и слабокислых растворах. В кислых растворах чаще всего применяют угольные или графитовые катоды. Если необходимо максимально снизить рабочее напряжение электролизеров, используют также электроды, содержащие металлы платиновой группы.

Для снижения поляризации существенное значение имеет увеличение истинной рабочей поверхности в результате применения не гладких, а сильно шероховатых или даже пористых электродов. Такие электроды все шире используют в промышленности.

Увеличение поляризации реакции выделения водорода достигается, в основном, введением различных поверхностно-активных добавок в электролит, как нейтральных, так и катионных. Применяют и другие способы. Например, в химических источниках тока цинковые электроды для уменьшения коррозии часто амальгамируют (на амальгамах, как и на ртути, скорость выделения водорода мала).

19.2. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

Уравнения основной реакции в водных растворах имеют вид:



Реакция анодного выделения кислорода является основной реакцией при электролитическом получении кислорода, вспомогательной реакцией при производстве веществ, образующихся на катоде, например, в гидроэлектрометаллургии, и побочной реакцией в ряде анодных процессов, в частности, при производстве хлора и других окислителей. Как и при выделении водорода, эта реакция протекает в водных растворах без добавления специальных реагентов. Обратную реакцию катодного восстановления кислорода (называемую также реакцией ионизации кислорода) используют в металловоздушных ХИТ и в топливных элементах. Она играет значительную роль при коррозии металлов.

К реакциям с участием кислорода относят также имеющие самостоятельное значение стадии реакции восстановления кислорода: стадию образования сравнительно устойчивого промежуточного продукта — пероксида водорода



и стадию дальнейшего его катодного восстановления до воды



или электрохимического окисления [реакция, обратная (19.18)]. Реакцию, обратную (19.19), — анодное окисление воды до пероксида водорода — до сих пор не удалось осуществить.

Термодинамически рассчитанное значение стандартного электродного потенциала E°_{A} реакции (19.17) составляет при 25 °С 1,229 В (ст. в. э.). Для реакций (19.18) и (19.19) эти значения равны, соответственно 0,682 и 1,776 В. При изменении рН равновесные потенциалы всех этих реакций изменяются так же, как потенциал обратимого водородного электрода; таким образом, в шкале потенциала E_r (относительно о. в. э.) значения равновесного потенциала не зависят от рН. В щелочных растворах вследствие диссоциации $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ для реакций (19.18) и (19.19) эта зависимость нарушается (рис. 19.3).

Упомянутое расположение потенциалов указывает на термодинамическую неустойчивость пероксида водорода и на возможность его самопроизвольного распада по реакции



[ср. в разд. 3.7.2 пример для ионов Cu^+]. В обычных условиях эта реакция протекает медленно и пероксид водорода сравнительно устойчив. Однако под воздействием различных твердых материалов реакция резко каталитически ускоряется.

Кислородные реакции наблюдаются при потенциалах, при которых поверхность большинства металлов покрыта адсорбционными или фазовыми оксидными слоями. Это особенно относится к реакции выделения кислорода, которая протекает в области потенциалов 1,5—2,2 В (о. в. э.). Многие металлы при этих потенциалах растворяются или полностью окисляются.

В кислых растворах эта реакция может быть реализована на электродах из металлов платиновой группы или из оксидов свинца или оксидов некоторых других металлов. В щелочных растворах можно также использовать электроды из металлов группы железа (поверхность которых в данной области потенциалов практически полностью окислена). Для осуществления реакции восстановления кислорода, кроме электродов из платиновых металлов, применяют электроды из углеродных материалов, а в щелочных растворах — из серебра и никеля.

Почти на всех электродах реакция (19.17) как в катодном, так и в анодном направлениях протекает со значительной поляризацией; плотность тока обмена этой реакции очень мала: 10^{-9} — 10^{-6} А/м². Вследствие этого равновесное значение потенциала данной реакции не устанавливается. Практически измеряемый бестоковый потенциал в атмосфере кислорода лежит в пределах 0,85—1,1 В (о. в. э.), т. е. сдвинут на 0,15—0,4 В в отрицательную сторону от равновесного.

В щелочных растворах в присутствии пероксида водорода на ртутных и графитовых электродах сравнительно легко устанавливается равновесный потенциал реакции (19.18).

19.2.1. Реакция анодного выделения кислорода

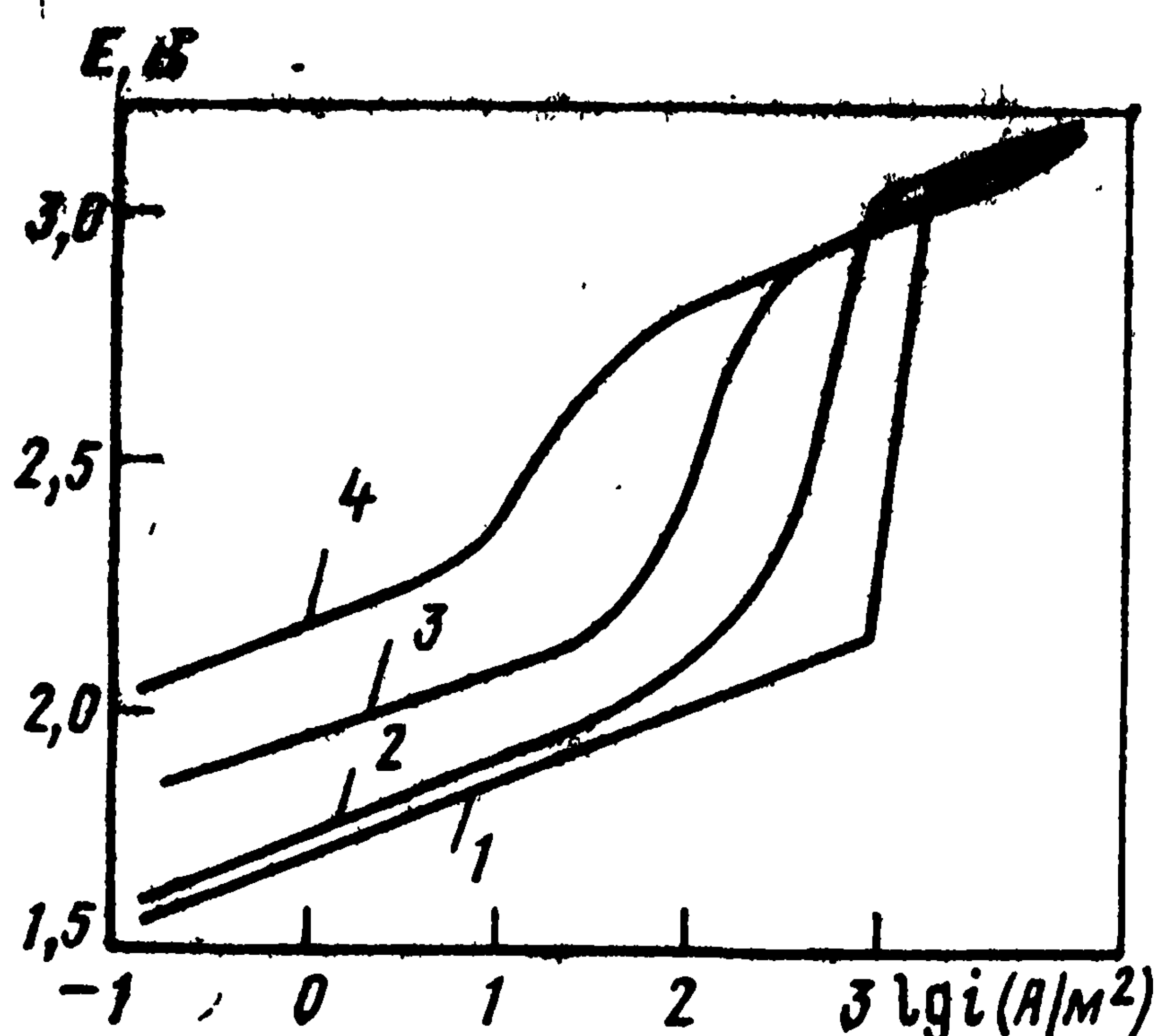
Как и в случае выделения водорода, кинетика и механизм реакции выделения кислорода были предметом многочисленных исследований, начатых еще в начале текущего столетия. Однако достигнутые при этом успехи скромны. Это объясняется сложностью самой реакции и возможностью одновременного протекания сопутствующих анодных реакций образования и роста оксидных слоев, растворения металла и окисления компонентов раствора. Экспериментальные данные разных авторов не всегда совпадают — сказывается влияние предобработки поверхности электрода, изменения ее состояния во времени, наличия примесей в растворе и других факторов. Интерпретация опытных данных осложняется также тем обстоятельством, что катодная реакция, как правило, протекает по другому маршруту [(например, через промежуточное образование пероксида водорода по реакции (19.18)], чем анодная реакция; это делает некорректным сопоставление кинетических параметров этих реакций.

Поляризационные кривые для реакции выделения кислорода более сложные, чем для выделения водорода. Обычно наблюдаются несколько тафелевских участков с разными наклонами. В области средних плотностей тока коэффициент наклона b' этих участков очень близок к 0,12 В, а в области малых плотностей тока он иногда уменьшается до 0,06 В. При больших плотностях тока наклон увеличивается; при потенциалах выше 2,2 В (о. в. э.) возможны новые явления и процессы, которые будут рассмотрены в разд. 19.5.

Поляризация при выделении кислорода, естественно, зависит от природы электрода. Интересно отметить, что в щелочных рас-

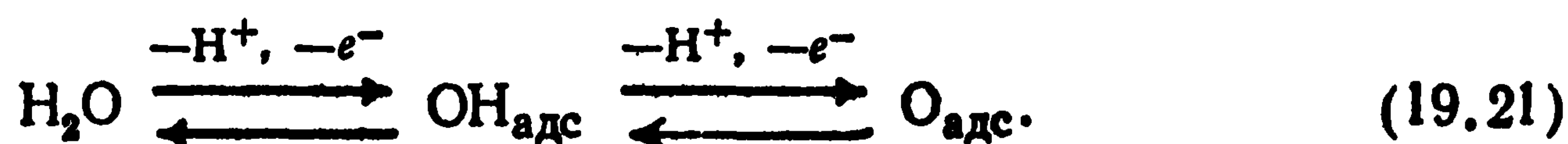
Рис. 19.4. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода на платиновом электроде в растворах хлорной кислоты разной концентрации:

1 — 1,34; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 9,8 М



творях поляризация на электродах из платины или PbO_2 значительно выше, чем на электродах из окисленных с поверхности металлов группы железа. В первом приближении поляризация при заданном токе не зависит от значения рН раствора; это означает, что коэффициент $-(\partial E / \partial \text{pH})_i = 0,06$ В, как и аналогичный коэффициент для равновесного потенциала. Вместе с тем реакция очень чувствительна к концентрации ряда компонентов раствора, в частности: анионов. На рис. 19.4 в качестве примера, показаны поляризационные кривые в растворах хлорной кислоты разной концентрации.

Сложность четырехэлектронной реакции выделения кислорода вызвана ее многостадийностью, а также участием в ней кислорода, адсорбированного на электроде. Еще в 1909 г. Ф. Ферстер высказал предположение, что кислород выделяется в результате распада промежуточно образующихся неустойчивых высших оксидов. В дальнейшем было предложено большое число маршрутов этой реакции. Почти во всех из них принимается, что первой стадией является образование на поверхности дополнительных адсорбированных кислородсодержащих частиц типа $\text{OH}_{\text{адс}}$ или $\text{O}_{\text{адс}}$ в результате разряда молекул воды или ионов OH^- :



Эти частицы адсорбируются не только на чистой поверхности металла, но и на уже окисленных участках. Возможны разнообразные стадии дальнейшего их превращения, чисто химические и протекающие по типу электрохимической десорбции:



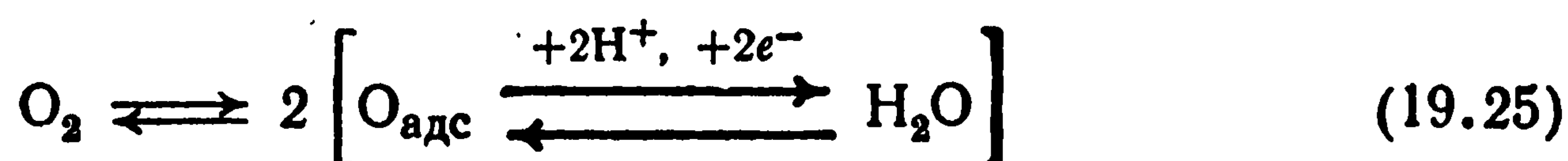
(М — материал электрода) и многие другие, в том числе аналогичные реакции с участием $\text{OH}_{\text{адс}}$.

Такое многообразие маршрутов затрудняет решение вопроса о том, какая из стадий является лимитирующей. Весьма вероятно, что при средних плотностях тока скорость общей реакции определяется кинетическими особенностями стадии (19.21) образования кислородсодержащих частиц. С помощью такого предположения легко объяснить наблюдаемые на опыте значения коэффициента $b' \approx 0,12$ В. В других условиях замедленной может оказаться одна из стадий дальнейшего превращения этих частиц или же несколько последовательных стадий могут протекать с близкими кинетическими параметрами.

19.2.2. Реакция катодного восстановления кислорода

В отличие от реакции анодного выделения, систематическое изучение реакции катодного восстановления кислорода началось только в 1950-х годах в связи с проблемой создания топливных элементов. Большая поляризация этой реакции — одна из основных причин пока не очень высокой эффективности разработанных образцов топливных элементов.

Существуют два основных маршрута протекания этой реакции: без образования пероксида водорода (первый маршрут) и с промежуточным образованием пероксида по реакции (19.18) (второй маршрут). Образовавшийся пероксид далее либо электрохимически восстанавливается до воды по реакции (19.19), либо каталитически разлагается на поверхности электрода по уравнению (19.20) с выделением половины затраченного на его образование кислорода [в обоих случаях, суммарная реакция соответствует уравнению (19.17)]. Принципиальное различие этих двух маршрутов заключается в том, что для первого из них связь O—O в исходной молекуле кислорода разрывается в начальной стадии реакции. Образовавшиеся атомы кислорода адсорбируются на поверхности электрода и затем электрохимически восстанавливаются



[не исключено, что связь разрывается одновременно с присоединением первого электрона и (или) протона]. Этот маршрут соответствует пути реакции при анодном выделении кислорода; однако поскольку эти две реакции протекают при различных потенциалах, природа и число поверхностных кислородных частиц могут отличаться.

Для реакции по второму маршруту связь O—O при присоединении первых двух электронов не разрывается, а сохраняется в образовавшемся промежуточном продукте H_2O_2 ; она разрывается только на более поздней стадии — при восстановлении или каталитическом разложении пероксида водорода. Этот маршрут не имеет аналогий при анодном выделении кислорода.

Второй маршрут наглядно проявляется на ртутном и графитовом электродах. Эти электроды мало активны по отношению реакции каталитического разложения H_2O_2 . Кроме того, на них потенциал дальнейшего восстановления пероксида более отрицателен, чем потенциал его образования из кислорода. Поэтому в некоторой не слишком отрицательной области потенциалов можно вести реакцию с накоплением образовавшегося пероксида водорода в растворе.

На других электродах пероксид сразу вступает в реакции дальнейшего превращения и практически в растворе не накапливается. В этом случае промежуточное образование его можно обнаружить и количественно исследовать с помощью вращаю-

щегося дискового электрода с кольцом: при большой скорости вращения электрода, образовавшееся промежуточное вещество быстро, до вступления в дальнейшую реакцию, отводится от поверхности диска и может быть зафиксировано на кольцевом электроде. Такие исследования показали, что на ряде активных металлов, в частности металлов платиновой группы, промежуточное образование H_2O_2 не наблюдается, т. е. реакция протекает, по-видимому по первому маршруту. В других случаях наблюдается параллельное протекание реакции по двум маршрутам, причем распределение тока по ним зависит от условий опыта — от состава раствора, обработки поверхности электрода и др. Наличие посторонних примесей в растворе способствует, как правило, образованию пероксида.

На ртутном и графитовом электродах можно (в разных областях потенциала) изучать кинетику реакций (19.18) и (19.19) в отдельности. Из опытных данных (рис. 19.5) следует, что в кислых растворах коэффициент наклона $b' \approx 0,12$ В. Скорость реакции пропорциональна парциальному давлению кислорода (его концентрации в растворе). При заданной плотности тока потенциал электрода не зависит от рН раствора, т. е. поляризация электрода из-за сдвига равновесного потенциала уменьшается на 0,06 В при увеличении рН на единицу. Эти данные говорят о том, что лимитирующей является стадия присоединения первого электрода к молекуле кислорода:



Образующийся неустойчивый молекулярный ион O_2^- быстро присоединяет дополнительный электрон и протоны с образованием пероксида водорода. В щелочных растворах маршрут не изменяется, но из-за резкого снижения поляризации реакция практически становится обратимой ($b' = 0,03$ В) — скорость ее определяется подводом кислорода к поверхности, и поляризация приобретает концентрационный характер.

Для реакции электрохимического восстановления пероксида водорода поляризация значительно больше. Коэффициент наклона имеет необычно высокое значение — около 0,3 В. Потенциал электрода при заданном токе для этой реакции тоже не зависит от рН раствора. Эти и некоторые другие данные свидетельствуют о том, что лимитирующей является стадия присоединения первого электрона к молекуле пероксида с одновременным ее распадом:



На платиновом электроде нет возможности разделить отдельные стадии четырехэлектронной реакции. Коэффициент наклона b' имеет обычное значение около 0,12 В, но поляризация в отличие от наблюдающейся на ртутном электроде практически не зависит от рН раствора, т. е. потенциал при заданной плотности тока сдвигается на 0,06 В в отрицательную сторону при увеличении рН на единицу. Отсюда следует, что скорость реакции зависит от концентрации водородных ионов. По всей вероятности, лимитирующей является стадия, в ходе которой переносится электрон и протон и одновременно разрывается связь $\text{O}-\text{O}$.

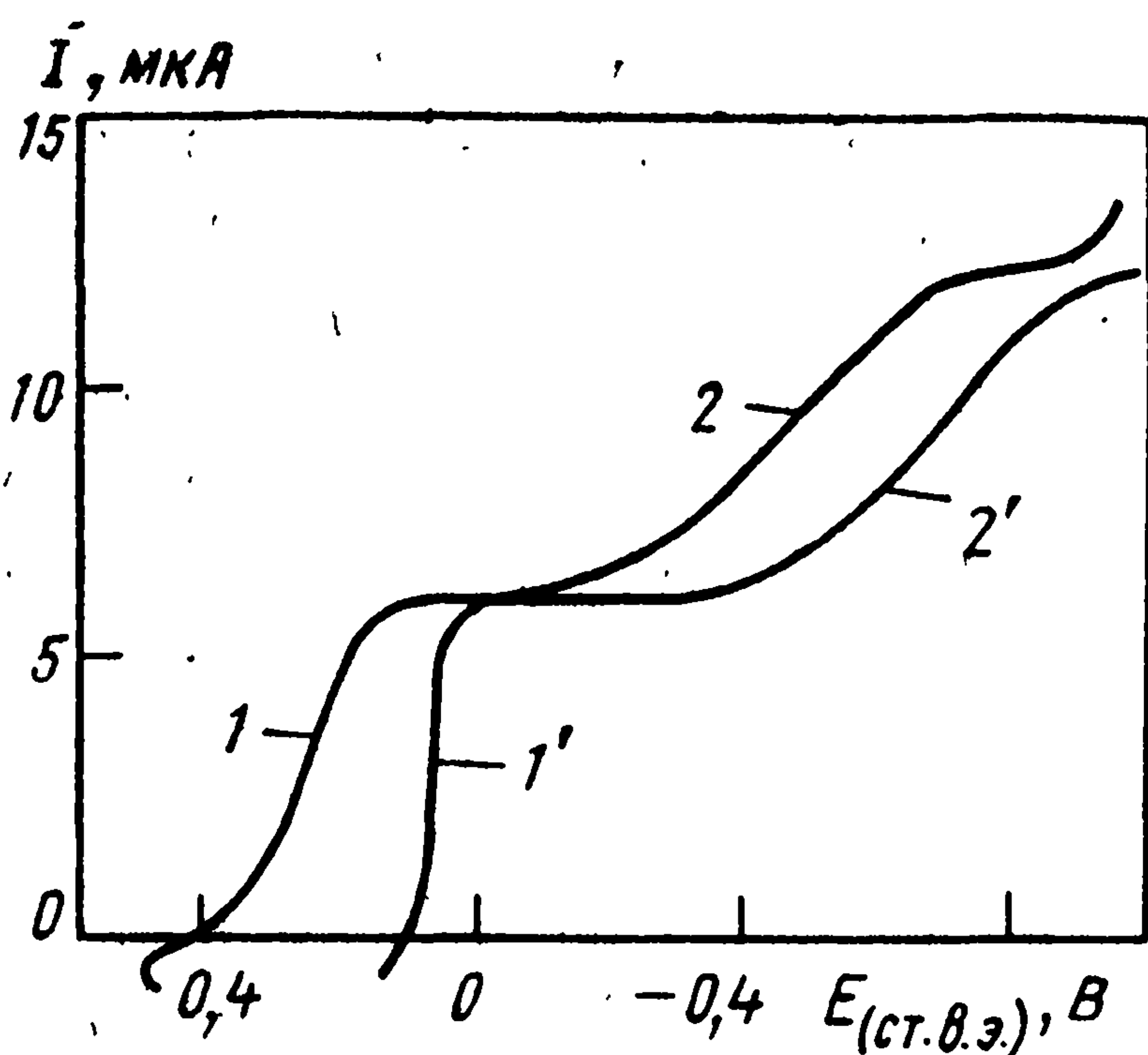


Рис. 19.5. Поляризационные кривые реакций (19.18) (1, 1') и (19.19) (2, 2') в кислом (1, 2) и щелочном (1', 2') растворах на ртутном каплюющем электроде

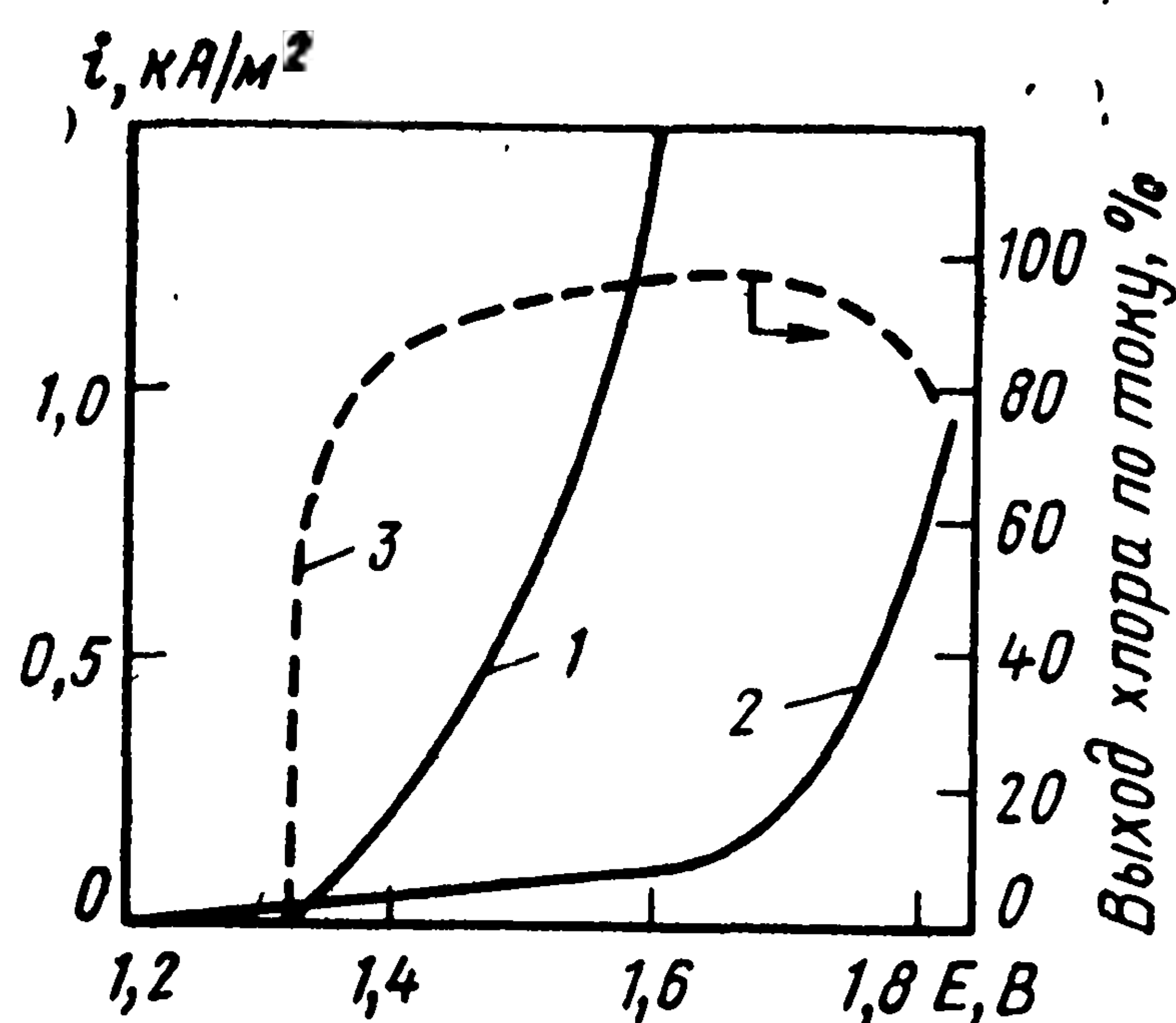


Рис. 19.6. Поляризационные кривые анодного выделения хлора (1) и кислорода (2) на графитовом электроде и зависимость выхода по току хлора от потенциала (3)

19.3. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ХЛОРА И ДРУГИХ ГАЛОГЕНОВ

Основная реакция с участием хлора имеет вид



Стандартный электродный потенциал этой реакции равен 1,358 В (ст. в. э.); равновесный потенциал не зависит от рН раствора.

Анодное выделение хлора путем электролиза концентрированных хлоридных растворов используют для крупномасштабного промышленного производства хлора. Катодную реакцию ионизации молекулярного хлора применяют в некоторых видах ХИТ.

Вследствие значительного коррозионного воздействия хлора на большинство металлов, реакцию анодного выделения хлора можно реализовать лишь на немногих электродных материалах. В промышленности для этой цели раньше использовали, главным образом, графит. Устойчивы также некоторые оксидные материалы, например, диоксид марганца. В настоящее время широко используют оксидно-рутениево-титановые аноды (ОРТА, см. гл. 16).

Механизм реакции анодного выделения хлора исследовался многими учеными. Эта реакция во многом напоминает реакцию выделения водорода. Возможны аналогичные маршруты реакции. Наиболее вероятен второй маршрут с удалением образовавшихся адсорбированных атомов хлора путем электрохимической десорбции, хотя иногда возможен и первый маршрут. Как правило, замедленной является первая стадия — стадия разряда иона.

Одна из важных проблем при производстве хлора — снижение скорости параллельной реакции анодного выделения кислорода, приводящей не только к потере электрического тока, но и к загрязнению целевого продукта реакции. На рис. 19.6 показано расположение поляризационных кривых анодных реакций выделения хлора и кислорода. Хотя выделение кислорода, из-за более отрицательного равновесного потенциала начинается раньше, при средних и больших плотностях тока в результате большой поляризуемости кислородной реакции преобладает выделение хлора.

Увеличению выхода по току хлора способствует повышение концентрации хлорида, которое сдвигает равновесный потенциал хлорного электрода в отрицательную сторону и уменьшает влияние концентрационной поляризации. Практически для электролиза применяют растворы NaCl с концентрацией $\approx 5,3$ М. Для повышения выхода по току очень важно поддерживать оптимальное значение pH, как правило, в пределах 2—3. При диафрагменном способе электролиза катодит вследствие реакции выделения водорода резко подщелачивается. При этом возникает опасность диффузии ионов OH^- через диафрагму в анодное пространство и увеличения pH анолита, что вызывает ускорение реакции выделения кислорода и снижение выхода по току хлора. Для уменьшения этого эффекта образующуюся щелочь непрерывно выводят из катодного пространства, а в анодное вводят хлоридный раствор. Возникающий при этом фильтрационный (конвективный) поток раствора через диафрагму в сторону катода предотвращает обратную диффузию OH^- -ионов.

При выделении хлора имеют место и другие побочные реакции. Молекулярный хлор взаимодействует с водными растворами с образованием хлорноватистой кислоты HClO :



В кислых и слабокислых растворах концентрация образующейся хлорноватистой кислоты мала. В щелочных растворах равновесие смещается вправо, в сторону образования гипохлоритов. Так как при хлорном электролизе на каждую молекулу Cl_2 выделяются два иона OH^- , то, если проводить электролиз в общем растворе (без разделительной диафрагмы), эта щелочь полностью сдвинет равновесие (19.29) вправо, и газообразный хлор не будет выделяться. Таким способом можно получить разбавленные растворы гипохлорита натрия или других металлов. При увеличении концентрации ионы ClO^- начинают анодно окисляться с образованием хлорат-ионов ClO_3^- :



Хлораты образуются также в результате протекающей в объеме раствора реакции дисмутации ионов гипохлорита



В настоящее время все мировое производство хлоратов (около 700 тыс. тонн в год) основано на использовании электрохимического способа с одновременным протеканием реакций (19.28)—(19.31) в электролизерах без диафрагм. С целью снижения потерь хлората из-за обратного его восстановления на катоде в раствор добавляют небольшое количество бихромат-ионов.

которые образуют на катоде тонкий защитный слой, пассивирующий реакции восстановления ионов хлората и гипохлорита.

Электрохимическим путем получают также соли хлорной кислоты — перхлораты. Окисление хлорат-ионов в перхлорат-ионы происходит при более положительном потенциале (свыше 2,0 В по ст. в. э.), чем окисление хлорид-ионов. Наличие последних в растворе снижает выход по току перхлората, поэтому при его производстве используют концентрированные растворы чистых хлоратов, не содержащих хлоридов. В качестве анодов используют материалы, устойчивые в данной области потенциалов. К ним относятся, в первую очередь, гладкая платина, платина на титане, а также диоксид свинца.

Разработаны методы синтеза хлорной кислоты путем электролиза растворов, содержащих хлороводород или молекулярный хлор. Процессы эти протекают при высоких анодных потенциалах: 2,8—3,0 В (ст. в. э.). При этом на аноде, наряду с образованием хлорной кислоты, выделяется кислород. Выход по току хлорной кислоты значительно повышается, если проводить реакцию при низких температурах, например, при -20°C .

Большое практическое значение имеет процесс электролитического получения фтора из расплавов эвтектических смесей безводного фтороводорода и фторида калия состава $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ($t_{\text{пл}} = 239^{\circ}\text{C}$) или $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ($t_{\text{пл}} = 82^{\circ}\text{C}$). Уравнение анодной реакции получения фтора аналогично уравнению реакции (19.28) справа налево. Эта реакция, известная уже около ста лет, получила промышленное развитие в 1950-х годах, когда началось широкое использование фтора для фторирования органических соединений и производства фторопластов. В настоящее время объем производства фтора составляет несколько десятков тысяч тонн в год. Для электролиза используют аноды из стали, меди или магниевых сплавов. В присутствии фтора эти металлы на поверхности быстро покрываются тонким фторидным слоем, который защищает их от дальнейшей коррозии в химически сильно агрессивной среде. На графитовых катодах выделяется водород. В расплав непрерывно вводят фтороводород для сохранения исходного соотношения HF и KF . Напряжение электролиза довольно высокое (8—12 В) из-за больших значений поляризации электродов и значительных омических потерь. Часто в производстве возникают осложнения вследствие плохой смачиваемости анода расплавом и возникновения так называемых анодных эффектов (см. разд. 11.3).

В отличие от хлора и фтора, свободные бром и иод получают химическим способом (путем воздействия хлора на раствор бромидов или иодидов). Электрохимический способ используют для производства из растворов бромидов или иодидов солей соответствующих кислородсодержащих кислот — броматов и иодатов. Реакции эти аналогичны реакциям получения хлоратов [уравнения (19.28)—(19.31)] и протекают с промежуточным образованием гипобромитов или гипоиодитов.

19.4. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органические вещества, как и неорганические, могут анодно окисляться и (или) катодно восстанавливаться. Такие реакции широко применяют для синтеза различных органических соединений (электроорганический синтез). Кроме того, они имеют значение для качественного и количественного анализа органических веществ в растворах, например, полярографическим методом.

Реакции с участием органических веществ имеют некоторые особенности. Многие органические вещества плохо растворимы в водных растворах. Иногда их растворимость можно увеличить путем введения в раствор солей ароматических сульфокислот и катионов типа $[\text{NR}_4]^+$ или щелочных металлов (Р. Макки, 1932 г.); эти соли оказывают «всаливающее» действие на

плохо растворимые органические вещества. Во многих случаях используют растворы в смешанных или неводных растворителях, например в метаноле. Для электросинтеза также с успехом применяют суспензии органических веществ в водных растворах.

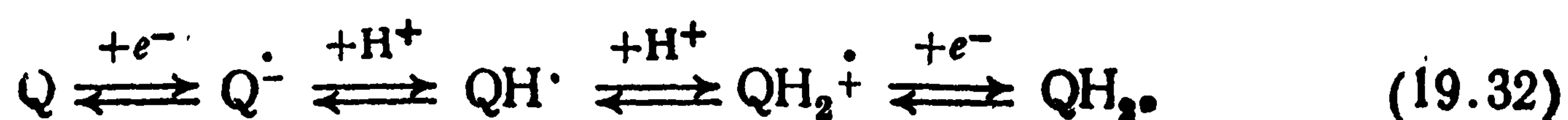
Растворы многих органических веществ в воде или других растворителях сами по себе неэлектропроводны. Поэтому в них добавляют вещества, обеспечивающие проводимость, а также требуемые значения pH.

Электрохимические реакции с участием органических веществ часто обращаемы. Их эффективность в сильной степени зависит от качества применяемых сепараторов-диафрагм, предотвращающих поступление продукта реакции на вспомогательный электрод.

По производительности электрохимические реакторы уступают химическим. Поэтому электросинтез применяют в тех случаях, когда химические способы синтеза данного вещества трудно осуществимы или протекают с малой эффективностью. Существенное преимущество электросинтеза — отсутствие необходимости вводить в систему специальные реагенты (окислители или восстановители), которые потом лишь с трудом можно отделить от продукта реакции. Кроме того, условия проведения электросинтеза (потенциал, ток и др.) легко контролируются и регулируются.

В настоящее время исследовано большое число электрохимических реакций с участием органических веществ. Пока лишь немногие из них используют в промышленности.

Реакции с участием органических соединений очень разнообразны (здесь и далее устойчивые валентно-насыщенные органические соединения будем обозначать Q, QH₂ или RH, RR' и т. д.), тем не менее можно выделить два основных типа механизмов: электронно-радикальный и химический. При электронно-радикальном механизме имеет место прямой переход электрона между электродом и органической частицей, в результате которого первично образуются валентно-ненасыщенные радикалы QH[•] или ион-радикалы Q^{•-} или QH₂^{•+}



Чаще всего эти радикалы неустойчивы и могут существовать только в адсорбированном на электроде состоянии; однако в случае многоядерных ароматических соединений (например, производных антрацена) они более устойчивы и существуют даже в растворе. Первично образовавшиеся радикалы вступают в разнообразные химические или электрохимические реакции. Этот тип реакций аналогичен реакции выделения водорода, в первой стадии которой в результате перехода электрона образуется продукт радикального типа — адсорбированный атом водорода.

Химический механизм основан на действии промежуточных редокс-систем (см. разд. 13.6). При этом первично из компонентов раствора электрохимически образуются промежуточные реагенты — частицы $\text{H}_{\text{адс}}$ на поверхности катода или $\text{OH}_{\text{адс}}$ на поверхности анода, восстановители или окислители в приэлектродном слое раствора. Дальнейшее взаимодействие этих реагентов с органическим веществом носит чисто химический характер, например, по реакции



Электрохимические равновесия между окисленной и восстановленной формами органического вещества наблюдаются только в редких случаях. Наиболее известно равновесие между хиноном и гидрохиноном (или их производными)



На платиновом электроде равновесный потенциал этой реакции устанавливается легко, он хорошо воспроизводим.

19.4.1. Реакции восстановления

Для катодного восстановления органических веществ применяют электроды двух типов: типа платины и типа ртути. Электроды первого типа (платиновые металлы, в щелочных растворах — никель) характеризуются низкой поляризацией при выделении водорода: их потенциал в отрицательную сторону можно сдвинуть не более чем на $-0,3$ В (о. в. э.). Эти электроды хорошо адсорбируют водород, что способствует протеканию реакций восстановления по химическому механизму. При действии некоторых примесей (ядов) они легко теряют свою активность. На электродах типа ртути (также свинец, олово, кадмий и т. д.) из-за малой скорости выделения водорода можно реализовать значительно более отрицательные потенциалы — примерно до $-1,2$ В (о. в. э.). Адсорбция водорода на них мала, поэтому реакции на таких электродах протекают преимущественно по электронно-радикальному механизму.

Непредельные органические вещества с двойными или тройными связями восстанавливаются (гидрируются) только на электродах типа платины, т. е. по химическому механизму. Хотя этот процесс идет легко, электрохимический способ гидрирования по экономическим показателям уступает широко распространенным способам каталитического гидрирования непредельных соединений. Если в соединении рядом с двойной связью имеется еще функциональная группа, то из-за поляризации связи возможно его восстановление и на металлах типа ртути, т. е. по электронно-радикальному механизму. Примером может служить реакция восстановления малеиновой кислоты, до янтарной



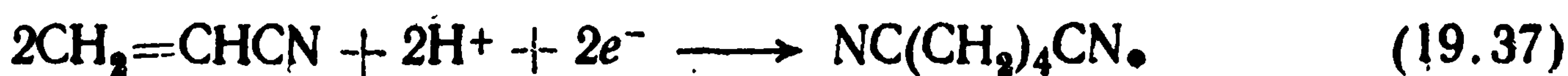
которая протекает как по электронно-радикальному, так и по химическому механизмам.

Электронно-радикальную реакцию на электродах типа ртути можно также проводить в условиях недостатка доноров протона в растворе. В этом случае первично образовавшиеся радикалы QH, вместо того чтобы присоединить второй электрон и второй протон, соединяются попарно с образованием димерного продукта



Реакции такого типа называют реакциями электрохимической гидродимеризации. Они имеют большое значение для синтеза различных бифункциональных соединений.

Широкое промышленное применение получила гидродимеризация акрилонитрила до адипонитрила (динитрила адипиновой кислоты)



Адипонитрил путем каталитического гидрирования легко превращается в гексаметилендиамин — важное исходное вещество для производства капролактама и других пластмасс. Электрохимическое производство адипонитрила начато в США в 1965 г.; в настоящее время его объем составляет около 200 тыс. тонн в год. Реакцию ведут на катодах из свинца или кадмия с плотностью тока до 2 кА/м² в фосфатных буферных растворах при pH = 8,5 ÷ 9. В раствор вводят соли тетрабутиламмония [N(C₄H₉)₄]⁺. Этот катион специфически адсорбируется на катоде и вытесняет молекулы воды из первого приповерхностного слоя раствора. Таким образом, в реакционной зоне резко снижается концентрация доноров протона, и реакция идет не по схеме (19.32) с образованием пропионитрила, а по схеме (19.36).

Другая группа реакций — восстановление различных функциональных групп. Классическим примером является реакция восстановления нитробензола (и аналогичных нитросоединений), изученная Ф. Габером в конце 19 века. Ее можно проводить и на электродах типа платины и типа ртути. Основная реакция протекает в последовательности



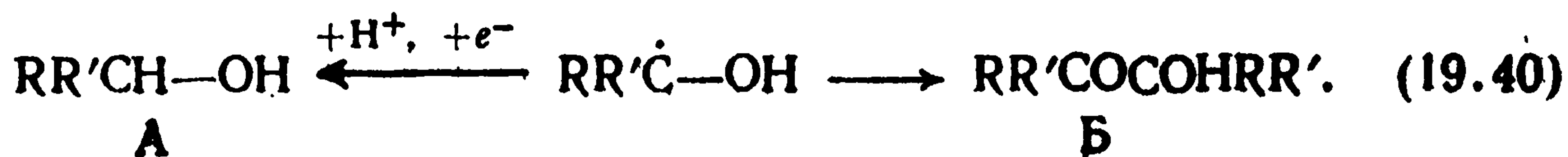
Подбирая потенциал электрода и другие условия, можно направить реакцию на получение какого-либо из этих продуктов. В результате побочных химических реакций из нитрозобензола может образоваться азобензол

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ и азоксибензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5$, а из последнего — гидразобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$; фенилгидроксиламин путем внутренней перегруппировки может превращаться в *n*-аминофенол $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Другим примером реакций восстановления функциональных групп являются реакции восстановления ароматических кетонов. На ртутном электроде первично образуется промежуточный продукт — радикал



В зависимости от потенциала электрода этот радикал либо присоединяет второй электрон и второй протон с образованием соответствующего вторичного спирта (А), либо димеризуется с образованием двухатомного дитретичного спирта — пинакона (Б)

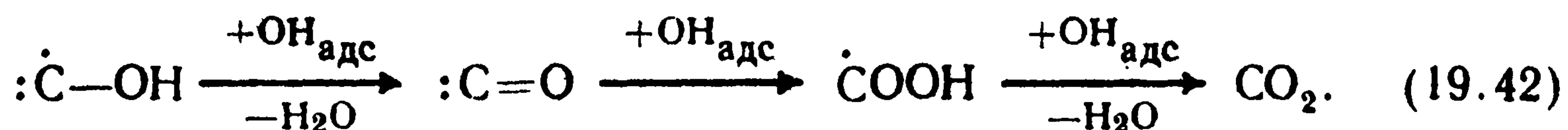


19.4.2. Реакции окисления

Простые органические соединения можно в принципе полностью окислить до CO_2 и воды. В частности, подробно исследована реакция анодного окисления метанола на платиновых электродах. Первой стадией является деструктивная хемосорбция молекулы метанола с образованием радикала: $\dot{\text{C}}\text{—OH}$, связанного с тремя адсорбционными местами на поверхности электрода



Затем эта хемосорбированная частица химически окисляется кислородсодержащими группами $\text{OH}_{\text{адс}}$, образующимися в ходе предшествующих электрохимических стадий (19.21)

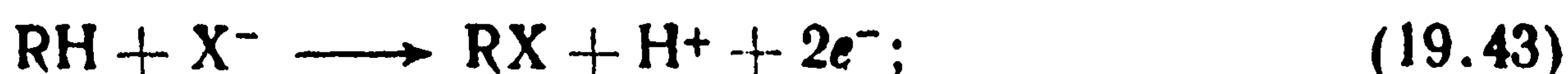


Термодинамическое значение потенциала системы $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ составляет 0,03 В (о. в. э.). Предпринимались многочисленные попытки использования этой реакции в топливных элементах для непосредственного превращения химической энергии процесса окисления метанола в электрическую. Однако даже на дорогостоящих платиновых электродах скорость ее при допустимых значениях поляризации слишком мала для создания приемлемо работающих устройств.

Значительно больший интерес представляют реакции неглубокого (мягкого) окисления при электросинтезе различных органических соединений. Так, на электродах из золота в кислых растворах олефины окисляются с образованием альдегидов, кислот, оксидов и других соединений. Много внимания было уделено реакциям окисления ароматических соединений (бензола, антрацена и др.) в соответствующие хиноны. Для этой цели применяют различные промежуточные редокс-системы, например, систему $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (см. разд. 13.6).

Практическое значение имеет реакция окисления альдегидной группы углеводов в карбоксильную группу. На ее основе разработан процесс производства из глюкозы важного фармацевтического препарата — глюконата кальция. Реакцию окисления проводят на графитовых электродах в присутствии редокс-системы Br_2/Br^- ; в раствор вводят также соли кальция для предотвращения дальнейшего окисления свободной глюконовой кислоты.

Широко распространены реакции анодного замещения водородных атомов в органических соединениях галогенами или другими функциональными группами:

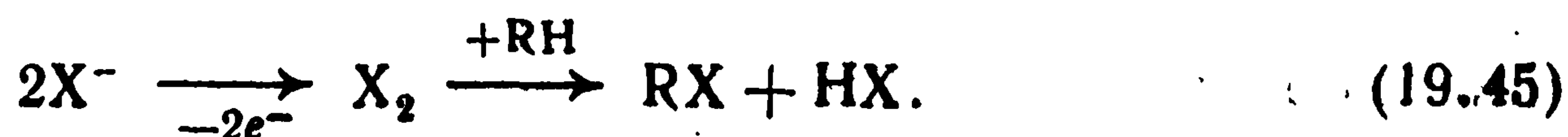


где X^- — нуклеофильная частица: галогенид-ион, CN^- , OH^- , RO^- , RCOO^- или др.

Эти реакции проводят главным образом с ароматическими соединениями; при использовании алифатических соединений, как правило, более удобен неэлектрохимический способ замещения. Как и в случае реакций восстановления, существуют два возможных механизма реакций замещения: а) электронно-радикальный, через промежуточное образование радикалов и последующее их взаимодействие с нуклеофильной частицей X^-



и б) химический, через предварительный разряд частиц X^-



В некоторых случаях в исходном органическом соединении удастся замещать несколько водородных атомов.

Большое практическое значение имеют реакции глубокого фторирования, с помощью которых из углеводов или других органических соединений можно получить ценные перфторированные вещества, например



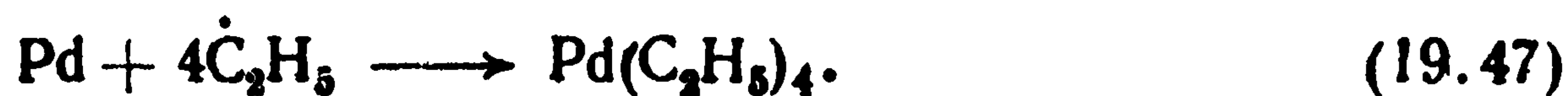
Эти реакции проводят на графитовых, никелевых или платиновых электродах в растворах фторидов натрия или калия в безводном жидком фтороводороде. Механизм таких реакций довольно сложен (в приведенном примере участвуют 12 электронов!). Во многих случаях исходные соединения распадаются на более простые, а в ароматических соединениях размыкается бензольное кольцо. В результате получается смесь различных продуктов реакций разной длины и с разной степенью фторирования. Механизм реакций глубокого фторирования окончательно не установлен.

Другую группу реакций анодного окисления составляют реакции анодной димеризации, протекающие в области высоких анодных потенциалов. Эти реакции будут рассмотрены в разд. 19.5.

19.4.3. Реакции образования металлоорганических соединений

В предыдущих двух разделах было показано, что в первичной стадии ряда катодных или анодных реакций образуются органические радикалы, которые потом вступают в реакции дальнейшего окисления или восстановления или в реакцию димеризации. В некоторых случаях возможны реакции другого типа, а именно, взаимодействие радикала с металлом электрода с образованием металлоорганического соединения, переходящего в раствор. Такие реакции используют для синтеза металлоорганических соединений.

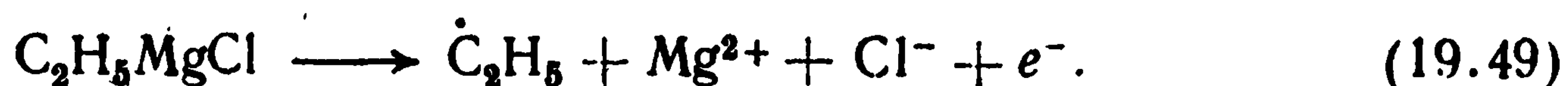
Наиболее известен процесс электросинтеза тетраэтилсвинца (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$, широко используемого в качестве антидетонатора при добавке к бензину. Это вещество легко получить взаимодействием этильных радикалов со свинцовым электродом



Этильные радикалы можно получить разными путями. Один из них — катодное восстановление этилбромида



Реакцию проводят в растворе $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ в ацетонитриле на свинцовом катоде. Выход по току равен около 70%. Для электросинтеза тетраэтилсвинца используют и анодные процессы. В них применяют растворы металлоорганических соединений, т. е. суммарная реакция сводится к замене в таком соединении одного металла на другой — свинец. Один из вариантов этих процессов связан с использованием расплава соединения $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, которое на аноде образует радикал $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Процесс протекает с высокой эффективностью, однако возникают трудности с выделением образующегося ТЭС из расплава. Более удобным является промышленный процесс, связанный с анодным окислением реактива Гриньяра $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$:



Реакцию проводят на свинцовых анодах; на катоде образуется металлический магний. Применяют эфирный раствор реактива Гриньяра, к которому добавляют этилхлорид. Этилхлорид взаимодействует с образующимся магнием с регенерацией части исходного реактива Гриньяра. Уравнение суммарной реакции в электролизере имеет вид



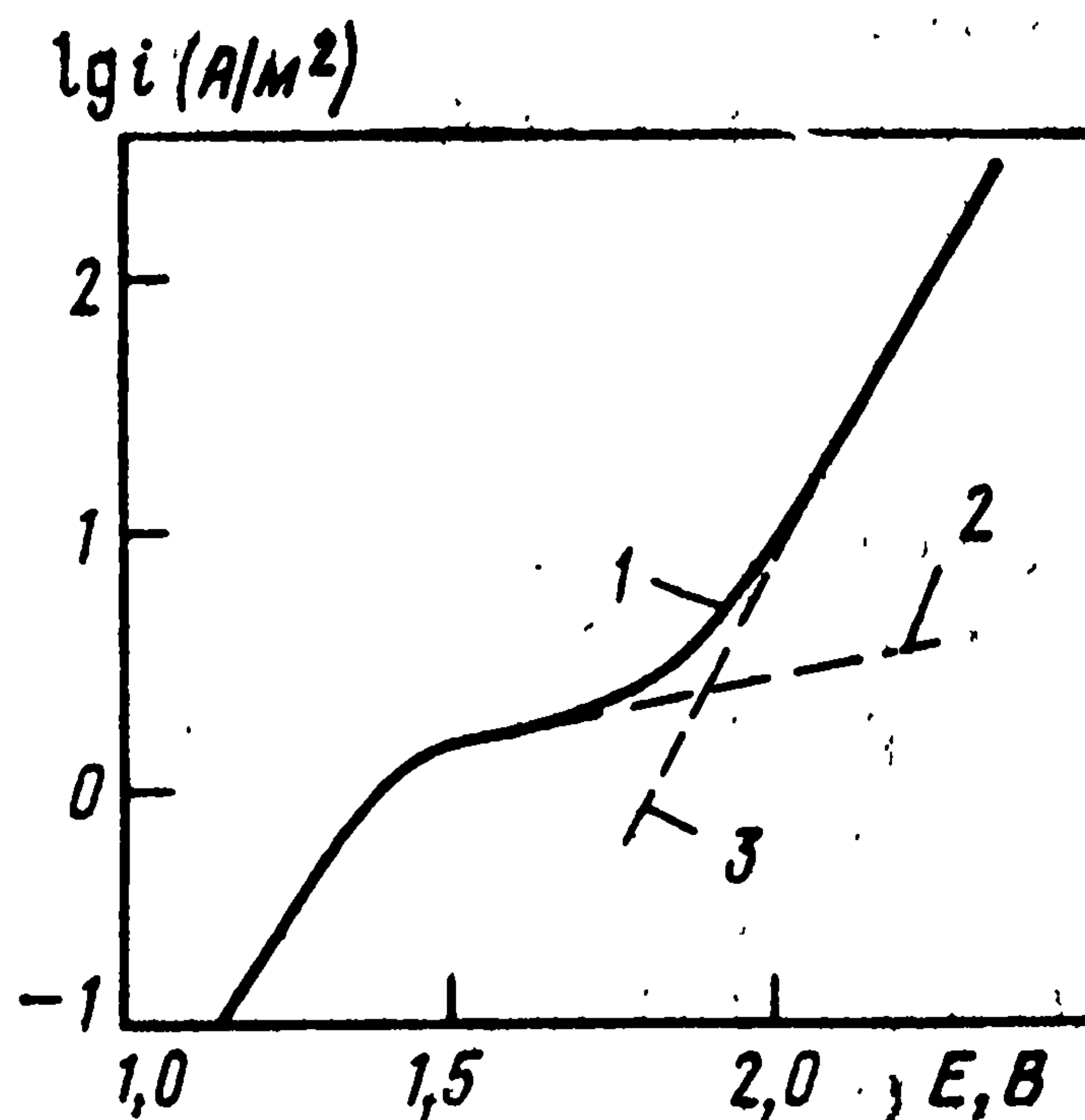
19.5. РЕАКЦИИ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Ряд анодных реакций ведут на платиновых и некоторых других электродах в области потенциалов примерно от 2,2 до 3,5 В (о. в. э) — так называемой области высоких анодных потенциалов (в. а. п.). По обычным закономерностям электрохимической кинетики в этой области можно было бы ожидать довольно интенсивного выделения кислорода, а в неводных растворах — разложения (окисления) растворителя с выделением соответствующих продуктов. Однако в некоторых условиях эти реакции подавляются и вместо них протекают другие. Основная причина этих явлений — изменение состояния поверхности электрода.

Как показано в разд. 12.8, при сдвиге потенциала платинового электрода от 0,75 до 2,2 В количество адсорбированного на нем кислорода увеличивается до предельного значения, соответствующего степени покрытия поверхности $2 \div 2,2$. Свойства «окисленной» поверхности платины отличаются от свойств «неокисленной». Изменяется, например, поверхностный потенциал, что влечет за собой изменение заряда поверхности и потенциала т. н. з. Изменяются также адсорбционные свойства. Резко увеличивается адсорбция анионов из раствора в результате химических (специфических) сил взаимодействия. В разд. 12.8.4

Рис. 19.7. Анодные поляризационные кривые в области высоких анодных потенциалов на платиновом электроде в присутствии ацетат-ионов:

1 — общий ток; 2 — парциальный ток выделения кислорода; 3 — парциальный ток окисления адсорбированных частиц



было указано, что при потенциалах, положительнее 0,8 В органические вещества десорбируются с поверхности платины из-за их вытеснения адсорбирующимся кислородом (этим, в частности, пользуются для очистки поверхности от органических примесей). Однако в области более положительных потенциалов, начиная примерно с 1,6—1,7 В, адсорбция органических веществ опять возрастает, на этот раз на окисленной поверхности.

Усиленная адсорбция анионов и других веществ при росте положительного потенциала вызывает постепенное вытеснение молекулы воды (или другого растворителя) из приповерхностного слоя электролита. Это приводит к замедлению роста скорости выделения кислорода из молекул воды и облегчает дальнейший сдвиг потенциала в положительную сторону. В результате возникают благоприятные условия для реакций с участием самих адсорбированных частиц (рис. 19.7). В частности, адсорбированные анионы разряжаются с образованием адсорбированных радикалов



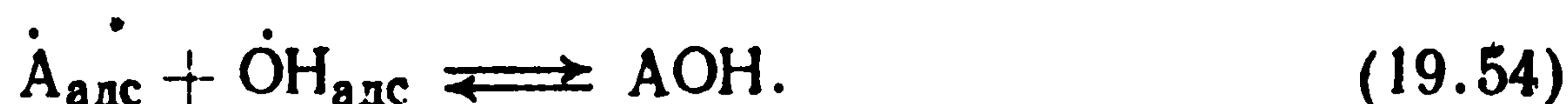
и с последующей их димеризацией путем рекомбинации



или через стадию электрохимической десорбции

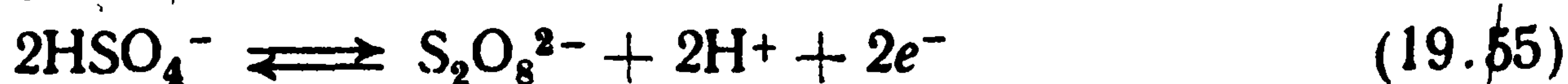


Если в поверхностном слое еще имеется некоторое количество молекул воды, что возможно параллельное протекание реакции (19.21) с образованием групп $OH_{\text{адс}}$ и взаимодействие двух разных промежуточных радикалов



В концентрированных растворах серной кислоты при высоких анодных потенциалах адсорбированные ионы HSO_4^- согласно реакции (19.51) образуют радикалы $HSO_4\cdot$, которые димеризуются с образованием пероксодисерной (надсерной) кислоты $H_2S_2O_8$. Эта кислота является полупродуктом одного из промышленных способов производства пероксида водорода. Первые работы по электросинтезу пероксодисерной кислоты относятся к 1878 г.;

промышленное производство было начато в 1908 г. Стандартный электродный потенциал суммарной реакции



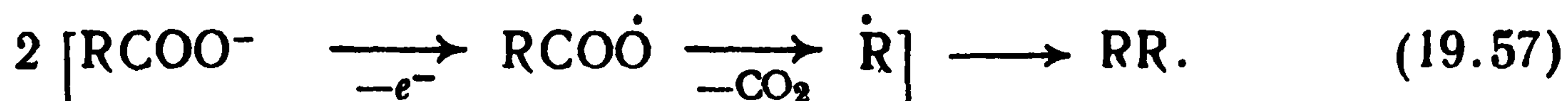
равен 2,10 В. Процесс проводят в растворе 5,5—6,5 М H_2SO_4 на гладких платиновых электродах при плотности тока 5—10 кА/м² и при потенциале анода 3,0—3,2 В. Выход по току целевого продукта составляет 70—75%. Параллельно выделяется кислород и по реакции типа (19.54) образуется пероксомоносерная кислота H_2SO_5 . Повышению выхода по току способствует высокая плотность тока и, следовательно, высокая поляризация реакции выделения кислорода. На платинированной платине, на которой истинная плотность тока и поляризация значительно ниже, область в. а. п. не достигается, и пероксодисерная кислота не образуется. Иногда этот процесс проводят в растворе не серной кислоты, а сульфата аммония; при этом образуется раствор пероксодисульфата аммония.

Аналогичным путем в области в. а. п. получают и многие другие пероксоединения, например, пероксодисерная кислота $\text{Na}_2(\text{BO}_3)_2$ [из метабората натрия NaBO_2], пероксокарбонаты и др. Эти соединения применяют в качестве устойчивых окислителей и отбеливателей.

Своеобразны реакции при окислении анионов органических кислот. Еще в 1843 г. М. Фарадей обнаружил, что при электролизе раствора соли уксусной кислоты выделяется углеводород. Эта реакция была исследована в 1849 г. Х. Кольбе, который показал, что в ходе электролиза ацетат-ион конденсируется с выделением CO_2 , т. е. протекает реакция (в современных обозначениях)



(реакция Кольбе). Аналогично реагируют другие алифатические кислоты, в том числе ряд замещенных кислот. Общий вид реакции можно представить



Таким образом, первично образовавшиеся радикалы RCOO^\bullet неустойчивы и до вступления в реакцию димеризации (или одновременно с ней) распадаются на более простые радикалы и молекулы CO_2 .

Не всегда анионы замещенных кислот реагируют по этой схеме. Некоторые из них, в частности, α -замещенные кислоты, образуют неопределенные соединения. Более сложные реакции имеют место и при использовании анионов дикарбоновых кислот $^-\text{OOCRCOO}^-$. Если же в дикарбоновой кислоте этерифицировать одну из карбоксильных групп, то реакция типа Кольбе протекает беспрепятственно:



Такие реакции обычно называют реакциями Брауна и Уокера (по фамилиям ученых, впервые описавших их в 1891 г.). Они имеют практическое значение для синтеза высших дикарбоновых кислот.

В Советском Союзе в 1960-х годах был налажен промышленный способ производства себаценовой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ — важного полупродукта для производства различных пластмасс — путем анодной конденсации монометиладипината $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$. По схеме (19.58) получают диметилэфир себаценовой кислоты, который затем подвергают гидролизу в автоклавах для превращения в конечный продукт. Для снижения скоро-

сти побочных реакций в качестве растворителя используют метанол. Выход реакции по току достигает 75%, а по веществу (степень использования исходного адипината) — 82—84%. Внедрение этого способа позволило отказаться от дорогого сырья — касторового масла, необходимого для производства себаценовой кислоты химическим методом.

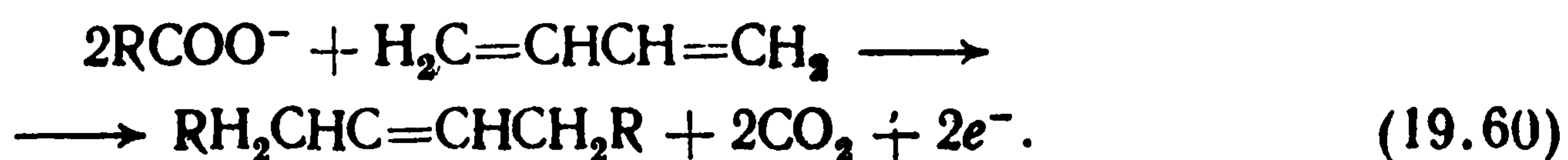
Если на поверхности электрода имеются несколько видов радикалов, то возможны разные реакции их взаимодействия. Один из видов таких реакций — взаимодействие органических радикалов $\cdot R$ с группами $OH_{адс}$ с образованием спирта RON , соответствующее схеме (19.54). Реакции такого типа или в более общем случае реакции образования простых эфиров при взаимодействии радикалов $\cdot R$ с группами, возникающими при разложении других растворителей (например, $CH_3O\cdot$) называют реакциями Хофера — Мёста (1902 г.). Эти реакции при электросинтезе часто нежелательны, так как снижают выход целевого продукта.

Практический интерес представляют реакции перекрестной анодной конденсации, когда между собой соединяются органические радикалы разной природы. В растворе, содержащем анионы $RCOO^-$ и $R'COO^-$, в результате описанных реакций наряду с обычными продуктами RR и $R'R'$ образуются и продукты конденсации типа RR' .

Ненасыщенные органические соединения, присутствующие в растворе при проведении таких реакций, также адсорбируются на электроде и могут выполнять роль акцепторов радикалов с образованием продуктов присоединения



(реакции аддитивной димеризации). При использовании диенов с двумя конъюгированными двойными связями образуются непредельные продукты конденсации, например, в случае бутадиена



(М. Я. Фиошин, Л. А. Миркин, 1962 г.). При наличии в растворе разных соединений типа $RCOOH$, наряду с обычными процессами аддитивной димеризации, возможны реакции образования асимметричных продуктов перекрестного присоединения различных радикалов.

19.6. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ

В разд. 19.1 указывалось, что скорость реакции катодного выделения водорода при заданном потенциале на электродах из разных металлов изменяется в широких пределах: при переходе от свинца к родию она увеличивается в 10^{11} раз. Аналогичное, но менее резко выраженное изменение скорости реакции на разных металлах наблюдается и для других видов реакций на нерасходуемых электродах. Это означает, что так называемые «инертные» электроды не только являются поставщиками или акцепторами электронов, но и оказывают сильное каталитическое воздействие на скорость реакций. Как показано в разд. 19.2 на примере катодной ионизации кислорода, природа электрода влияет и на маршрут реакции (на промежуточное образование пероксида водорода). Для сложных реакций, например, с участием органических веществ, материал электрода определяет селективность — общее направление реакции, а также природу и выход основных и побочных продуктов реакции.

Эти два проявления каталитического воздействия электродного материала — на скорость и на селективность многих реак-

ций — имеют важное значение при практическом использовании таких реакций в электролизерах, химических источниках тока и т. д. Для каждой реакции возникает задача подыскания оптимального материала для электрода-катализатора. Кроме того, проявления каталитического воздействия требуют теоретического объяснения. Все это составляет предмет электрокатализа — нового раздела электрохимии, который начал усиленно развиваться примерно с 1960 г. Одна из причин развития работ в этой области — попытки создания высокоэффективных образцов топливных элементов.

Катализаторы для электрохимических реакций должны удовлетворять ряду требований: иметь электронную проводимость, быть коррозионно-устойчивыми в условиях, при которых протекают реакции, не терять активность при длительной работе и т. д.

Хороший и достаточно универсальный катализатор для многих электрохимических реакций — платина или другие металлы платиновой группы. Однако широкое их использование затрудняется по экономическим причинам — они дороги и дефицитны. С целью уменьшения количества этих материалов в электродах и более эффективного использования, их часто наносят в виде высокодисперсного осадка (платиновая чернь) на поверхность инертных носителей. На углеродных носителях можно получить стабильные осадки платины с площадью истинной поверхности до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (максимально возможная удельная поверхность платины, когда в зерне не более 8—10 атомов, и, следовательно, каждый атом находится на поверхности, составляет $270 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако как было видно на примере реакций, протекающих в области в. а. п. (см. разд. 19.5), свойства дисперсных катализаторов могут отличаться от свойств гладких.

Другие виды катализаторов менее универсальны, чем платиновые металлы. Во многих случаях они химически недостаточно устойчивы и поэтому не могут быть использованы. На практике в качестве электродов-катализаторов применяют: металлы (никель и другие металлы железной группы, серебро, золото, ртуть), углеродные материалы (графит, активный уголь, стеклоуглерод, сажа), оксиды (простые оксиды ряда металлов, смешанные оксиды шпинельной или перовскитной структуры), твердые соединения (карбид вольфрама). В последние годы было показано, что в ряде реакций в качестве катализаторов могут быть использованы органические комплексные (металлосодержащие) соединения — фталоцианины, порфирины, а также полимерные вещества, получающиеся при их термической обработке.

Пока не существует единой теории, объясняющей характер каталитического воздействия того или другого электродного материала на скорость и селективность реакции. Несомненно, что активность зависит как от объемных свойств катализатора (от его электронного строения), так и от строения и состояния

его поверхности. Описаны многочисленные попытки установления корреляций между каталитическим действием и отдельными свойствами катализатора. Однако полученные зависимости носят частный характер и не могут быть обобщены. С определенностью можно лишь сказать, что каталитическое действие связано с адсорбцией компонентов реакции — исходного реагента, промежуточного и (или) конечного продукта. В системах, где полностью отсутствуют адсорбционные явления (например, в рассмотренном в разд. 14.4.2 примере восстановления ионов диоксодисульфата до ионов сульфата), нет каталитических эффектов — скорость реакции не зависит от природы электродов.

В последние десятилетия открыт ряд интересных каталитических явлений в электрохимических реакциях. Одно из них — синергетический (неаддитивный) эффект многокомпонентных систем. Так, каталитическая активность смешанного платино-рутениевого осадка по отношению реакции анодного окисления метанола на несколько порядков превышает активность осадков из чистой платины или из чистого рутения. Аналогичный эффект оказывают незначительные количества атомов постороннего металла (например, олова), находящихся на поверхности платинового катализатора.

Можно ожидать, что более подробное изучение этих, а также других каталитических эффектов внесет значительный вклад в выяснении вопроса о природе каталитического действия в различных электрохимических реакциях.

Глава 20

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические явления и процессы с успехом применяют для количественного и качественного химического анализа различных веществ и сред — как жидких, так газообразных и твердых. Впервые электрохимические методы анализа были описаны в конце XIX века. С тех пор они непрерывно развиваются и совершенствуются.

Высокая точность электрохимических методов анализа определяется тем, что они основаны на весьма точных закономерностях, например, на законах Фарадея. Электрохимический анализ — инструментальный способ. Большим удобством является то, что в нем используют электрические воздействия (возмущения) — ток, потенциал и др. — и что результат (отклик) тоже получается в виде электрического сигнала. Это обеспечивает высокую скорость и точность отсчета и открывает широкие возможности для автоматизации записи получаемых результатов и проведения анализа в целом. Электрохимические методы анализа отличаются хорошей чувствительностью, селективностью

(возможностью анализа определенных веществ в присутствии других), быстротой измерения и другими достоинствами. Во многих случаях для электрохимического анализа достаточно крайне малых объемов исследуемых растворов — менее 1 мл.

Существуют следующие основные разновидности электрохимических методов химического анализа:

1) кондуктометрия — измерение электропроводности исследуемого раствора электролита;

2) кулонометрия — измерение количества электричества Q , необходимого для полного превращения (окисления или восстановления) исследуемого вещества;

3) вольтамперометрия — определение стационарных или нестационарных поляризационных характеристик электродов в реакциях с участием исследуемого вещества;

4) потенциометрия — измерение бестокового равновесного потенциала индикаторного электрода, для которого исследуемое вещество является потенциалопределяющим.

Электрохимические методы имеют самостоятельное значение для прямого проведения химических анализов; кроме того, в ряде случаев они являются вспомогательными при других методах анализа, например, при титровании растворов. Объемное титрование — удобный и точный метод количественного химического анализа. Однако при титровании часто возникают трудности, связанные с необходимостью точного определения конечной точки титрования. При титровании кислоты щелочью (или наоборот) эту точку определяют по изменению окраски индикаторной добавки; при других видах титрования такой возможности, как правило, нет. Поэтому широкое развитие получили разнообразные электрохимические методы индикации конца титрования, основанные, в частности, на изменении электропроводности (кондуктометрическое титрование), потенциала (потенциометрическое титрование) или тока (амперометрическое титрование).

Все перечисленные электрохимические методы имеют значение и для исследовательских целей: измерение электропроводности — для решения вопросов теории растворов, измерение вольтамперометрических характеристик — для выяснения механизма электрохимических реакций и определения кинетических параметров, потенциометрические измерения — для определения термодинамических свойств различных веществ и т. д.

20.1. КОНДУКТOMETРИЯ

Кондуктометрия является неселективным методом анализа — все виды подвижных ионов, находящихся в растворе (или в другой исследуемой среде) вносят свой вклад в электропроводность и по измеренным значениям нельзя выявить долю участия отдельных видов. Поэтому кондуктометрию используют в первую очередь для определения концентрации бинарных растворов электролитов, например, для определения растворимости труднорастворимых соединений. В многокомпонентных системах кондуктометрию применяют в тех случаях, когда качественный состав раствора известен и не изменяется, например, при непрерывном или периодическом анализе растворов в производственных процессах. С помощью кондуктометрических измерений можно также контролировать процессы промывания различных осадков и материалов. Прямые кондуктометрические

измерения имеют значение для определения общего ионного состава (степени минерализации) природных вод и для контроля качества воды после ее очистки или перегонки.

Кондуктометрическое титрование основано на заметном изменении характера зависимости электропроводности от количества добавляемого титранта вблизи точки конца титрования (появление экстремума или точки перегиба). Оно применяется, в частности, для титрования кислоты щелочью (или наоборот) в окрашенных или мутных растворах или в растворах, содержащих окислители и восстановители, т. е. в случаях, когда обычные цветопеременные кислотно-основные индикаторы не могут быть использованы.

Кондуктометрический анализ проводят как в концентрированных, так и в разбавленных растворах. Точность зависит от характера системы — в бинарных растворах она доходит до 0,1%, а в многокомпонентных системах она значительно ниже.

20.2. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрию можно рассматривать как некоторую аналогию метода титрования, при котором исследуемое вещество количественно превращают в продукт реакции не путем добавления титранта, а путем пропускания определенного электрического заряда Q . Как и при титровании, здесь возникает задача определения конечной точки пропускания тока. С этой целью кулонометрию сочетают с другими из описанных электрохимических методов; соответственно говорят о кондуктометрической, потенциометрической или о амперометрической кулонометрии.

В ходе кулонометрических измерений необходимо точно определить заряд, проходящий через электрод до появления сигнала конечной точки. Если опыт проводят в гальваностатических условиях (при постоянной силе тока), заряд определяют как произведение силы тока на точно измеренное время опыта. Если же ток во время опыта непрерывно изменяется, то удобнее использовать специальные кулонометры — счетчики, количества электричества. Электрохимические кулонометры основаны на законах Фарадея; в них измеряют объем выделяющегося газа или ртути, который пропорционален количеству электричества. Существуют также электромеханические кулонометры.

Для использования кулонометрических способов анализа необходимо, чтобы исследуемое вещество прореагировало со 100%-ым выходом по току, т. е. чтобы полностью отсутствовали другие, побочные реакции. Для исключения побочных реакций кулонометрию используют, чаще всего, в потенциостатическом (амперометрическом) варианте, т. е. в ходе опыта поддерживают постоянным потенциал электрода и измеряют проходящий через него ток. Ток в начале опыта максимален; по мере расхода исследуемого вещества он уменьшается. Конечная точка кулонометрического измерения соответствует падению тока до нуля.

Уменьшение тока в ходе кулонометрического опыта может быть связано с уменьшением не только объемной концентрации анализируемого вещества, но и его поверхностной концентрации из-за возникновения концентрационных градиентов (см. разд. 9.3.1). Для исключения подобных искажающих явлений применяют небольшие значения плотности тока и усиленное перемешивание раствора. С целью уменьшения длительности опыта часто используют ячейки щелевого типа с близкими (десятки микрометров) расположением электродов и с высоким отношением параметра S/V .

Гальваностатический вариант кулонометрического анализа применяют реже, хотя в нем из-за постоянства тока значительно облегчается определение заряда Q . Конечную точку определяют по характерному сдвигу потенциала, связанного с переходом к другой реакции. Кривая зависимости потенциала от времени имеет такой же вид, как и при нестационарной концентрационной поляризации в гальваностатических условиях (см. рис. 9.10); однако и в данном случае изменение потенциала должно быть связано с падением до нуля не поверхностной, а объемной концентрации.

Термин «кулонометрическое титрование» используют в том случае, когда исследуемое вещество не непосредственно окисляется или восстанавливается на электроде, а в результате электрохимической реакции образуется промежуточный переносчик, который взаимодействует с исследуемым веществом, т. е. выполняет роль титранта. Примером может служить кулонометрическое определение мышьяковистой кислоты в присутствии бромид-ионов, в ходе которого образуется промежуточный окислитель — бром. После окончания титрования (полного окисления мышьяковистой кислоты) в растворе начинает накапливаться свободный бром, который может быть обнаружен либо амперометрически (по прохождению тока через дополнительный, катодно поляризованный индикаторный электрод), либо потенциометрически (по резкому сдвигу потенциала индикаторного электрода). В остальном кулонометрическое титрование не отличается от обычной кулонометрии.

Прямой кулонометрический способ неприменим, если реакция с анализируемым веществом протекает не со 100%-ым выходом тока. Для таких реакций в отдельных случаях можно воспользоваться электрогравиметрическим методом, в ходе которого исследуемое вещество электрохимически осаждают на подходящий электрод и определяют его массу взвешиванием.

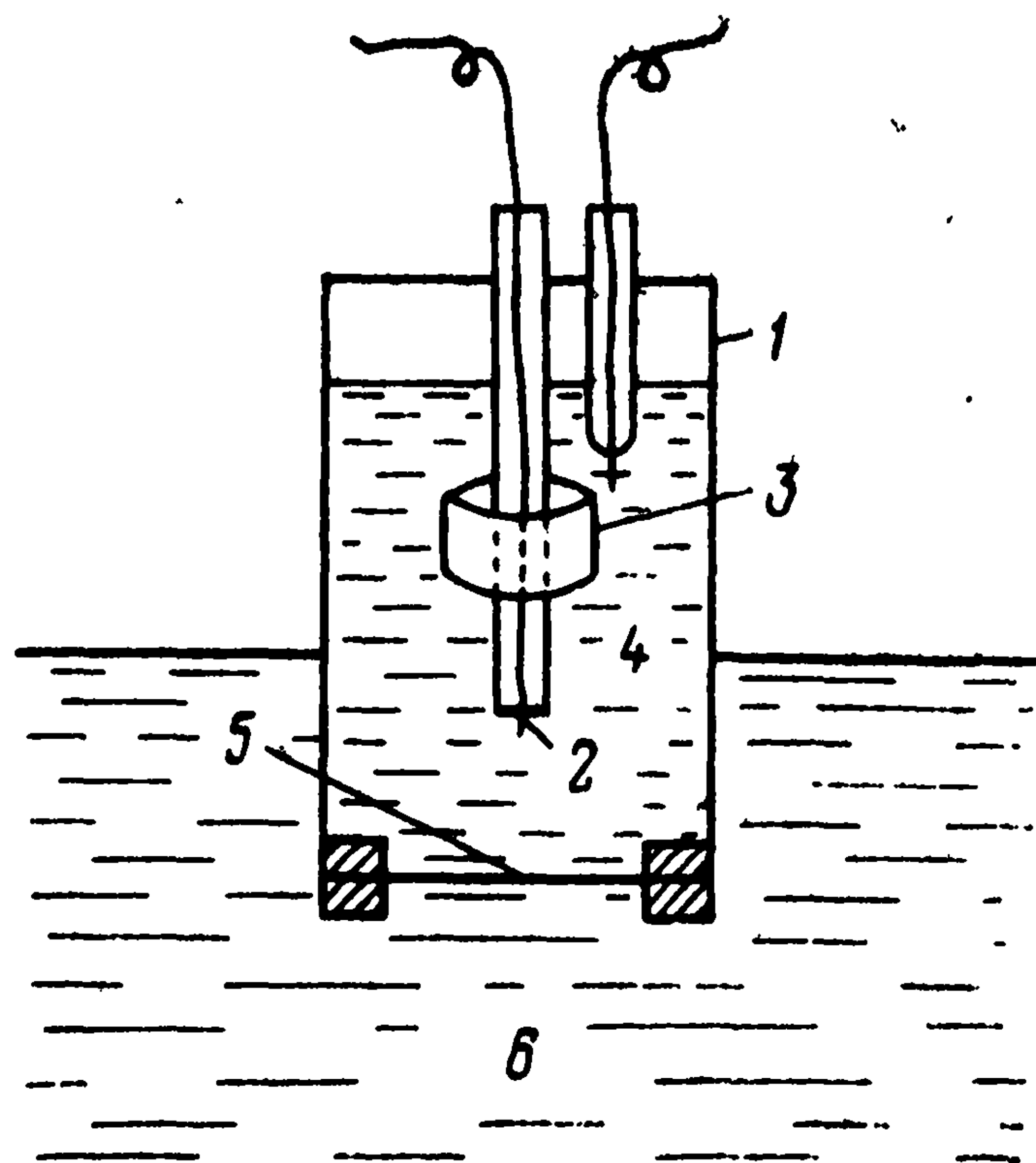
20.3 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрические методы основаны на измерении характерных параметров (потенциалов полуволны, предельных токов, потенциалов или токов экстремальных точек и т. д.) стационарных, квазистационарных или нестационарных поляризационных кривых.

20.3.1. Амперометрия

Во многих случаях для определения концентрации вещества используют метод измерения его стационарного предельного тока диффузии. Такой способ применим, если концентрация исследуемого вещества не очень мала и если в растворе отсутствуют другие вещества, которые могут реагировать в рабочей области потенциалов.

Рис. 20.1. Схема кислородного датчика Кларка



Примером использования амперометрического метода для аналитических целей может служить датчик для определения концентрации растворенного молекулярного кислорода в водных растворах (главным образом в биологических жидкостях), предложенный в 1953 г. Л. Кларком. Схема датчика приведена на рис. 20.1. Внутри цилиндрического корпуса 1 помещены платиновый или другой индикаторный электрод 2, вспомогательный цилиндрический электрод 3, а также раствор электролита, например, раствор KCl (4). Внутренний раствор отделен полимерной мембраной 5 от внешнего исследуемого раствора 6. Кислород, содержащийся в исследуемом растворе, диффундирует через мембрану во внутренний раствор и восстанавливается на катодно-поляризованном индикаторном электроде. Ток восстановления определяется скоростью диффузии кислорода через мембрану, которая, в свою очередь, по закону Фика зависит от концентрации растворенного кислорода в исследуемом растворе.

20.3.2. Усовершенствование классической полярографии

Полярография — частный вид вольтамперометрии, связанный с использованием ртутного капающего электрода (р. к. э.). Под классической полярографией подразумевают измерение квазистационарных поляризационных кривых при наложении на р. к. э. достаточно медленной линейной развертки потенциала (л. р. п.) с таким расчетом, чтобы за время жизни отдельной капли t_k потенциал изменился не более, чем на 3—5 мВ.

С помощью полярографического метода можно проводить качественный и количественный анализ большой группы растворенных веществ, которые восстанавливаются в рабочей области потенциала р. к. э. Достоинство метода — возможность анализа растворов с малой концентрацией исследуемых веществ, примерно до $(1-5) \cdot 10^{-5}$ М. Объем требуемой для анализа пробы раствора может быть сокращен до 1 мл или более. Таким образом можно обнаружить менее 0,01 мг исследуемого вещества. Погрешность анализа при соблюдении необходимых условий лежит в пределах $\pm 2\%$.

Все эти достоинства привели к тому, что сразу после появления в 1922 г. полярографический метод получил широкое распространение. В период от 1922 до 1960 гг. было опубликовано несколько десятков тысяч работ, связанных с использованием и усовершенствованием этого метода. Од-

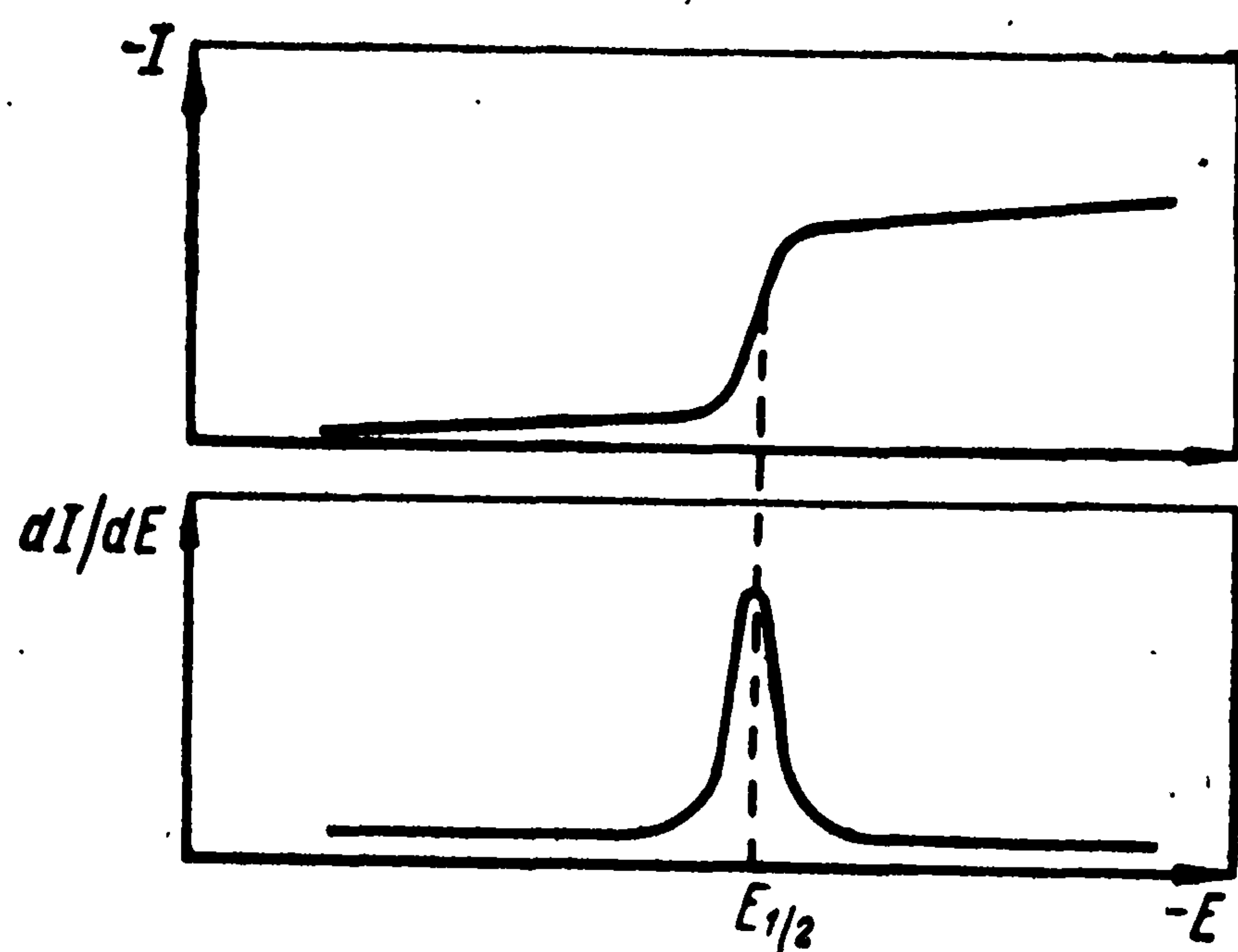


Рис. 20.2. Полярографические кривые в координатах $I-E$ и $dI/dE-E$

нако в 60-х годах интерес к нему заметно уменьшился. Это было связано, в основном, с резким ростом требований к методам химического анализа. Налаживание производства новых видов сверхчистых материалов, а также возрастающая острота экологических проблем потребовали разработки значительно более чувствительных

методов анализа, позволяющих обнаружить различные примеси с концентрацией 10^{-8} М.

Основными недостатками классического полярографического метода являются: а) невозможность резкого увеличения чувствительности из-за искажающего влияния тока заряжения р. к. э.; б) большое время измерения (от 3 до 10 мин для одной пробы раствора); в) невозможность использования метода для анализа таких веществ, которые подвергаются только окислению, а не восстановлению.

Были предприняты многочисленные попытки преодоления отдельных из указанных недостатков. Для уменьшения влияния тока заряжения в современных полярографах предусмотрены электрические схемы для автоматической его компенсации и для непосредственной записи фарадеевского тока. Однако точность такой компенсации ограничена, особенно при малых концентрациях реагирующего вещества.

Можно повысить чувствительность и селективность, если регистрировать зависимость от потенциала не тока, а его производной от потенциала. В этом случае вместо полярографической волны получается кривая с максимумом (рис. 20.2). Потенциал максимума соответствует потенциалу полуволны обычной полярографической кривой, а высота максимума пропорциональна концентрации исследуемого вещества. Сигнал, пропорциональный производной тока от потенциала, формируется в полярографе с помощью сравнительно простой электрической схемы.

Для увеличения отношения полезного сигнала к фону можно воспользоваться разной временной зависимостью фарадеевского тока I_f и тока заряжения $I_{зар}$ при росте ртутной капли. Согласно уравнению (9.37), фарадеевский ток растет во времени пропорционально $t^{1/6}$, в то время как [см. уравнение (9.33)] ток заряжения падает пропорционально $t^{-1/3}$. Таким образом при отрыве капли отношение I_f к $I_{зар}$ максимально и условия измерения наиболее благоприятны. В методе так называемой таст-полярографии (от нем. *tasten* — зондировать) измерение тока проводят не непрерывно во время «жизни» капли (с регистрацией усредненного тока), а только в течение короткого времени — 5—20 мс — перед отрывом капли. Этим методом удастся повысить чувствительность метода примерно на один порядок и обнаруживать примеси с концентрацией $(1-5) \cdot 10^{-6}$ М.

Раньше полярографические измерения проводили в двухэлектродных ячейках и изменяли потенциал р. к. э. путем изме-

нения напряжения всей ячейки. В усовершенствованных установках используют трехэлектродные ячейки и потенциодинамические схемы для наложения л. р. п. Это позволяет проводить измерения и в плохо проводящих (в частности, неводных) растворах, в которых при прохождении тока возникают значительные омические падения потенциала.

Для уменьшения времени анализа было предложено использовать быстро капающие электроды — до нескольких десятков капель в секунду. В этом случае можно увеличить скорость развертки до 0,1—0,2 В/с и проводить измерение за несколько десятков секунд. Однако при этом заметно возрастает влияние тока заряжения и вследствие этого снижается чувствительность и точность измерений.

20.3.3. Нестационарная вольтамперометрия

Описано много вариантов нестационарных методов вольтамперометрического анализа с применением единичных или повторяющихся импульсов потенциала или тока различной формы и разной амплитуды. Основная цель разработки этих вариантов — повышение чувствительности метода путем увеличения отношения уровня полезного сигнала (фарадеевского тока) к уровню фона (тока заряжения и др.). В нестационарных условиях диффузии фарадеевский ток значительно выше, чем в стационарных (см. разд. 7.2). Ток заряжения может быть вызван двумя причинами: 1) сдвигом потенциала и связанным с этим изменением плотности зарядов в д. э. с. и 2) непрерывным ростом площади поверхности электрода. В классической полярографии практически существенна только вторая из этих причин, на твердых электродах — только первая из них.

При нестационарных измерениях необходимо фиксировать быстро протекающие процессы изменения тока или потенциала. Ранее для этого использовали катодные осциллографы, в настоящее время применяют также усовершенствованные записывающие устройства или ЭВМ. Отсюда возник термин «осциллографическая полярография» («осциллографическая вольтамперометрия»). Этот термин неудачен, так как отражает только способ регистрации результатов, но не принципиальные особенности использованного метода измерения.

Метод линейной развертки потенциала. При наложении на электрод не очень медленной л. р. п. получают вольтамперную кривую с характерным максимумом тока (см. рис. 9.9). Значение потенциала максимума зависит от природы реагента, а ток максимума — от его концентрации. Если в растворе имеется несколько реагентов, то на кривой появляются несколько максимумов.

Согласно уравнениям (9.8) или (9.12), фарадеевский ток пропорционален корню от скорости развертки v . В то же время, согласно уравнению (9.13), ток заряжения пропорционален

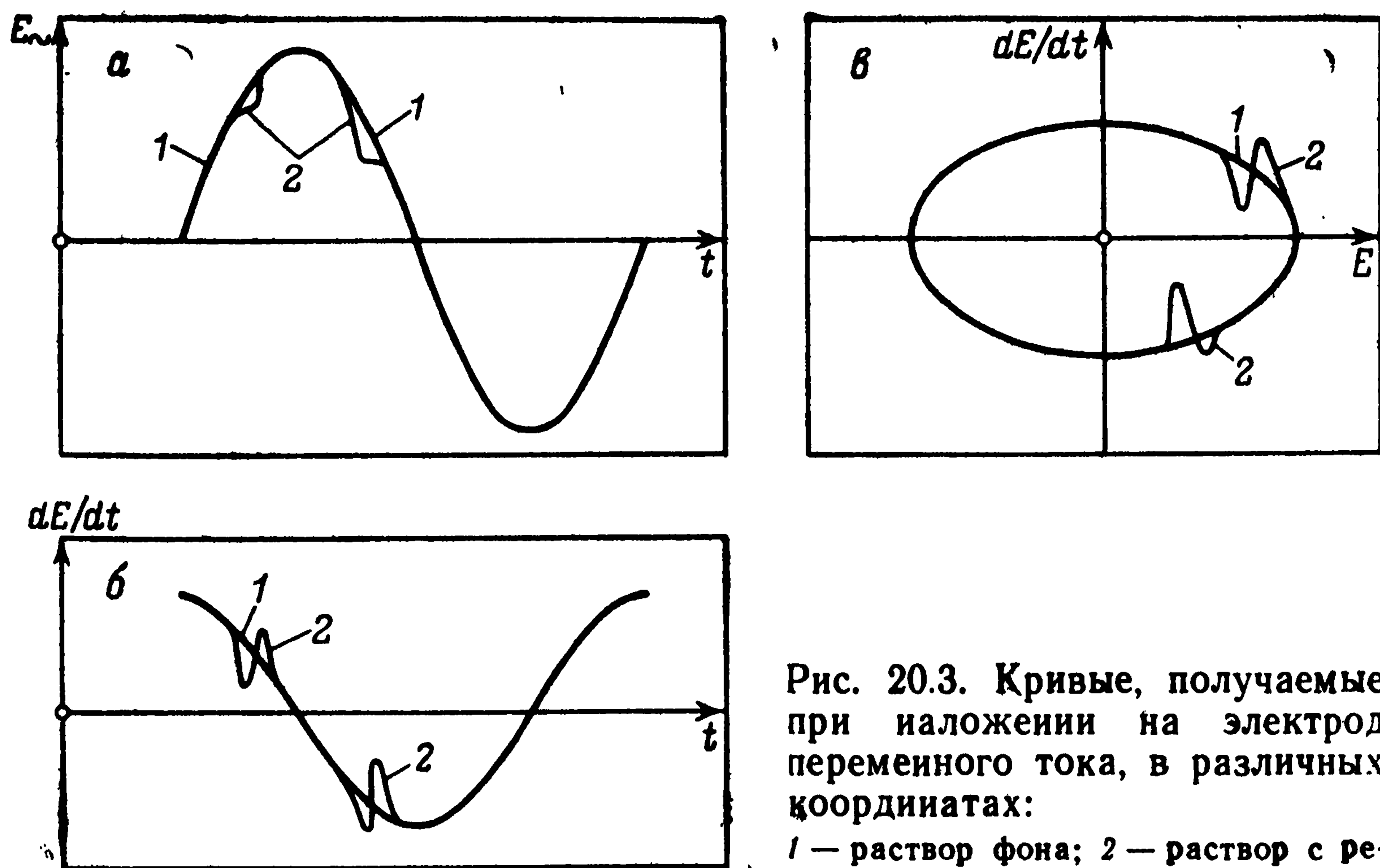


Рис. 20.3. Кривые, получаемые при наложении на электрод переменного тока, в различных координатах:
1 — раствор фона; 2 — раствор с реагентом

скорости развертки. Таким образом, по мере роста значения v отношение $I_{\text{ф}}/I_{\text{зар}}$ уменьшается, и чувствительность измерения падает. По этой причине при измерениях на твердых электродах используют сравнительно небольшие скорости развертки 20—50 мВ/с.

В оптимальных условиях чувствительность метода л. р. п. на порядок выше чувствительности полярографического, т. е. нижний предел обнаружения составляет около 10^{-6} М. Как и в случае классической полярографии, чувствительность и селективность могут быть несколько повышены при использовании дифференциального варианта метода, т. е. при регистрации зависимости от потенциала не тока, а производной тока от потенциала.

Метод наложения переменного тока. Этот метод предложен Я. Гейровским в 1941 г. под названием осциллографической полярографии. Через электрод гальваниодинамическим методом пропускают контролируемый синусоидальный переменный ток достаточной силы (амплитуды), чтобы вызвать изменение потенциала электрода во всей нужной области потенциалов. Если в растворе нет реагирующих веществ (рис. 20.3, кривые 1), то кривая зависимости потенциала от времени тоже имеет синусоидальный характер (рис. 20.3, а). Если же в растворе есть реагирующее вещество (кривые 2), то при потенциале начала соответствующей реакции на E, t -кривой появляются ступеньки — задержки. Их длина соответствует переходному времени $t_{\text{пред}}$, при котором поверхностная концентрация реагирующих частиц падает до нуля [см. разд. 7.2, уравнение (7.9)]. Чем больше концентрация реагента, тем больше длина ступеньки. Более четко изменение характера кривых заметно в координатах $dE/dt-t$ (рис. 20.3, б). Если же построить кривую в координатах $dE/dt-E$ (соответствующее преобразование осуществляется в самом осциллографе), то в отсутствие реагента получается замкнутая кривая в виде эллипса (рис. 20.3, в). В присутствии же реагента на верхней и нижней половине эллипса образуются характерные зубцы. Положение зубцов по оси потенциалов характеризует природу реагента, а их высота — концентрацию. Если в растворе есть несколько реагентов, то на кривой образуется несколько пар зубцов.

Данный метод обеспечивает большую скорость измерения. По чувствительности и селективности он уступает другим вариантам нестационарной вольтамперометрии.

Метод последовательных потенциостатических импульсов. В этом методе, предложенном в 1957 г. Дж. Баркером, на электрод накладывают серию потенциостатических импульсов возрастающей амплитуды (рис. 20.4, а). В промежутке между импульсами электрод находится при потенциале, при котором нет реакции; в это время изменения концентрации, вызванные предыдущим импульсом, выравниваются. Типичная длительность отдельного импульса — 40—60 мс, а промежутка между импульсами — 1 с. Ток измеряют в течение короткого времени (5—15 мс) в конце импульса. К этому времени нестационарный ток, вызванный изменением заряженности д. э. с., уменьшается практически до нуля, и измеряемый ток имеет, в основном фарадеевский характер. Из-за короткой длительности импульса условия диффузии нестационарны, и ток во много раз превышает стационарный ток. Это создает благоприятные условия для измерения малых количеств примесей.

Метод потенциостатических импульсов часто сочетают с р. к. э. (так называемая пульс-полярография). В этом случае частота подачи импульсов должна соответствовать частоте капания — каждый импульс задается в определенный момент жизни капли.

Переменноточковая вольтамперометрия. Под этим названием (не путать этот метод с рассмотренным выше методом наложения переменного тока) объединяют группу методов, в которых на медленную л. р. п. накладывают периодические знакопеременные импульсы потенциала синусоидальной (рис. 20.4, б), прямоугольной (рис. 20.4, в) или другой формы. Амплитуда импульсов невелика — обычно 10—20 мВ. Измеряют не общий ток, проходящий через электрод, а только его переменную составляющую. Зависимость этой составляющей от постоянноточкового потенциала (без учета периодических колебаний потенциала) проходит через максимум. Как и в других случаях, положе-

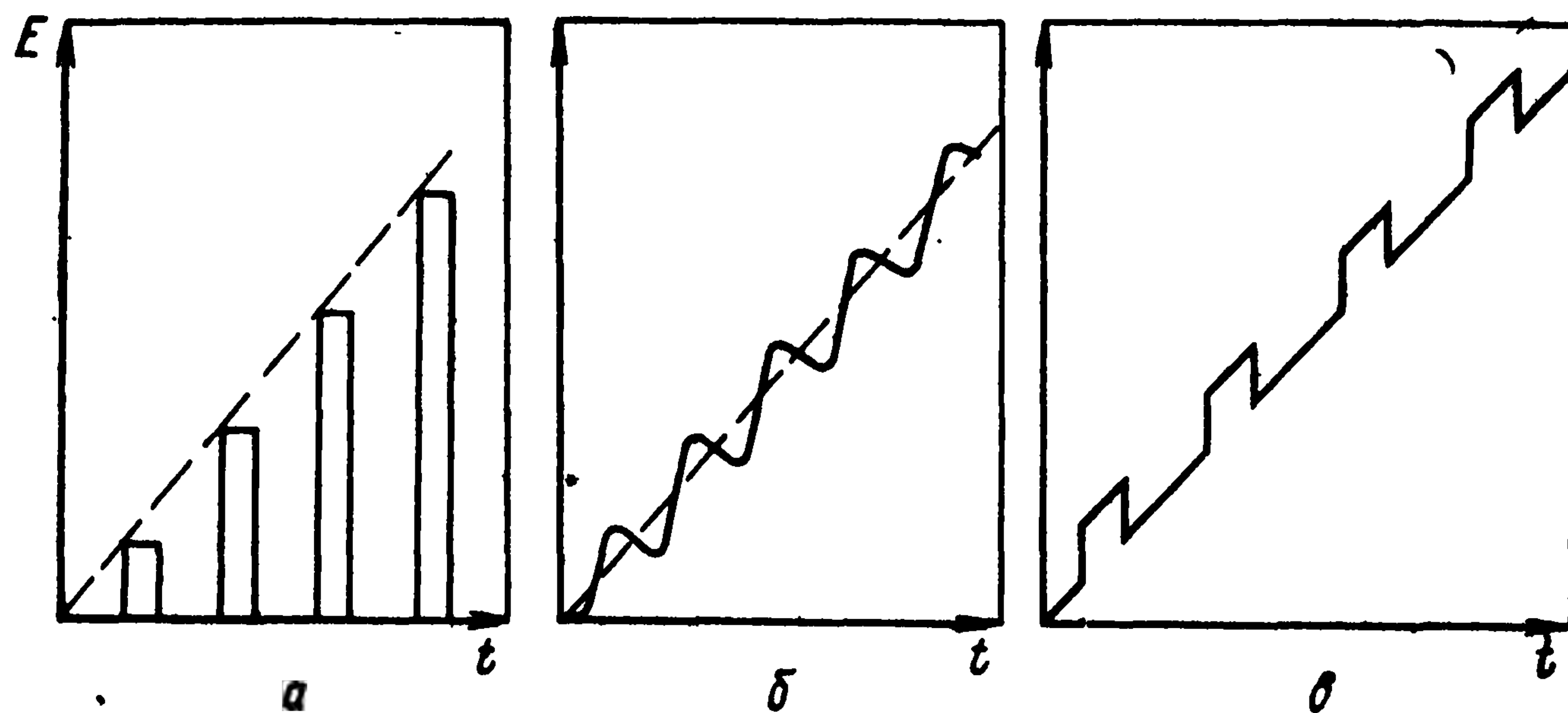


Рис. 20.4. Серия потенциостатических импульсов возрастающей амплитуды (а) и линейная развертка потенциала с наложением синусоидальных (б) и прямоугольных импульсов (в)

ние максимума характеризует природу реагента, а высота — его концентрацию.

При наложении переменной составляющей потенциала через электрод проходит довольно высокий ток заряжения. Для уменьшения влияния этого тока в случае прямоугольных импульсов измерения проводят через определенное время после сдвига потенциала, когда ток заряжения уже резко снизился. В случае наложения синусоидального тока используют другой прием, основанный на том, что сдвиг фаз переменного тока заряжения (емкостного тока) и переменного фарадеевского тока относительно наложенного переменного напряжения различен. Емкостная составляющая тока опережает напряжение по фазе на 90° , в то время как для фарадеевского тока это опережение в зависимости от характера реакции составляет 45° или меньше (см. разд. 9.5). Поэтому можно воспользоваться фазочувствительными измерительными устройствами, с помощью которых измеряют переменный ток только в определенной фазе. Если, например, измерить ток при сдвиге фаз 0° относительно напряжения, то емкостной ток вообще не будет проявляться, так как в этот момент он проходит через нуль; в это же время может быть зарегистрирована еще значительная доля фарадеевского тока. Этот метод в сочетании с использованием р. к. э. получил название вектор-полярографии.

Методы переменноточковой вольтамперометрии широко используют для исследования кинетики различных электрохимических реакций. Чувствительность для аналитических целей составляет около 10^{-7} М. Она может быть увеличена примерно на порядок, если использовать разновидности этих методов, в которых фиксируется переменноточковый сигнал не основной частоты переменного напряжения, а второй ее гармоники или основанные на еще более сложных явлениях.

Инверсионная вольтамперометрия (вольтамперометрия с накоплением). Этот метод отличается от других не формой используемого импульса, а принципом проведения анализа. Исследуемое вещество сначала полностью осаждают электрохимическим путем из пробы раствора на инертный электрод — подложку (стадия накопления). Чаще всего этот метод применяют для катионов металлов, которые катодно осаждают на стационарном (не капающем!) ртутном электроде или на платиновых, золотых и т. п. электродах. После полного извлечения ионов из раствора электрод с тонким слоем осажденного металла подвергают анодной поляризации с линейно изменяющимся потенциалом. Положение и высота максимумов тока на вольтамперограмме характеризуют как природу, так и общее количество (концентрацию) исследуемого вещества. В присутствии нескольких реагентов на кривой образуются несколько максимумов тока. Данный метод чрезвычайно чувствителен — в отдельных случаях могут быть обнаружены примеси металлов с концентрацией 10^{-9} М или даже ниже. Необходимо иметь в

виду, что при очень малых концентрациях для полного осаждения ионов из раствора требуется значительное время накопления — иногда до 1 ч.

20.4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический метод пригоден для анализа веществ, для которых на подходящем индикаторном электроде в отсутствие тока устанавливается электрохимическое равновесие. Потенциал такого электрода согласно уравнению Нернста (3.44) зависит от активностей потенциалопределяющих веществ, т. е. этим методом определяют активности, а не концентрации.

Рассмотрим в качестве примера потенциометрическое определение концентрации $c_N^{(x)}$ ионов N^{z+} в растворе \mathcal{E}_x с помощью электрода из металла N . Если использовать простую цепь с электродом сравнения M_R/\mathcal{E}_R



то измеренное значение потенциала искажено наличием диффузионного потенциала φ_d между растворами \mathcal{E}_R и \mathcal{E}_x , точный расчет которого в большинстве случаев невозможен. Для определения активности необходимо также знать стандартный потенциал E° данного электрода. Для перехода к концентрациям необходимо еще знать зависимость коэффициентов активности электролита от концентрации.

Задачу можно упростить, если использовать сдвоенную концентрационную цепь



В правой половине цепи находится исследуемый раствор, а в левой — раствор \mathcal{E}_1 с точно известной концентрацией $c_N^{(1)}$ ионов N^{z+} (эталонный раствор). Напряжение такой цепи равно

$$e_{(x)} = (RT/z_+F) \ln [\gamma_{\pm}^{(x)} c_N^{(x)} / \gamma_{\pm}^{(1)} c_N^{(1)}] + \Delta\varphi_d. \quad (20.3)$$

Если использовать эталонный раствор с ионной силой, близкой к исследуемому, то можно считать коэффициенты активности в обоих растворах примерно одинаковыми. Если к тому же ионный состав обоих растворов мало отличается, то можно пренебречь разностью диффузионных потенциалов $\Delta\varphi_d$ в левой и правой частях ячейки. В итоге уравнение (20.3) принимает простой вид

$$e_{(x)} = (RT/z_+F) \ln [c_N^{(x)} / c_N^{(1)}], \quad (20.4)$$

который дает возможность непосредственного расчета концентрации $c_N^{(x)}$ по измеренным значениям н. р. ц. $e_{(x)}$.

Аналогичным образом можно измерять концентрацию анионов, используя для этого электроды второго рода.

Особенностью потенциометрического метода является то, что значение сигнала отклика зависит не от измеряемого па-

параметра (активности, концентрации), а от его логарифма. Из-за этого, с одной стороны, ухудшается точность и чувствительность измерения; так, например, ошибка в определении потенциала или н. р. ц. на 0,2 мВ приводит к отклонению найденного значения концентрации на 0,8% (при $z_j=1$), 1,6% (при $z_j=2$) или на 2,4% (при $z_j=3$). Однако, с другой стороны, точность не зависит от абсолютного значения измеряемой концентрации. Это является существенным отличием от методов анализа по предельному току или току максимумов, в которых относительная ошибка резко увеличивается по мере уменьшения концентрации и значения фарадеевского тока. Поэтому потенциометрию можно использовать в значительно более широком диапазоне изменения концентраций, чем вольтамперометрические методы — от концентрированных растворов до растворов с концентрацией определяемого иона 10^{-5} — 10^{-7} М или с еще более низких концентрациях в случае наличия ионных равновесий (см. разд. 3.6.5), например, для определения значений рН растворов от —2 до 15. В широком диапазоне изменения концентрации различных ионов удобно пользоваться параметром показателя концентрации $pJ = -\lg c_j$, который аналогичен параметру рН для ионов водорода.

Для потенциометрического метода важно наличие высокой селективности — потенциал электрода должен реагировать только на исследуемое вещество, но не на другие компоненты в растворе. Это существенно ограничивает возможности описанного варианта потенциометрического метода с металлическим индикаторным электродом. Так, в растворе должны отсутствовать ионы более электроположительных металлов, которые могли бы контактно выделиться на индикаторном электроде и «навязать» ему свой потенциал. В растворе не должно быть компонентов других окислительно-восстановительных систем, в частности, во многих случаях недопустимо присутствие растворенного воздуха и воздуха в газовой фазе ячейки. Электроды можно использовать только коррозионно-устойчивые. Полностью исключается применение этого метода для определения в водных растворах ионов щелочных или щелочноземельных металлов.

20.4.1. Ионоселективные электроды

Значительный успех в преодолении отмеченных трудностей был достигнут, когда в потенциометрии начали использовать не металлические индикаторные электроды, а высокоселективные мембраны. Первые работы с тонкими стеклянными мембранами относятся к началу XX столетия (М. Кремер, Ф. Габер). В 60-х годах были начаты работы с разнообразными новыми видами мембран; эти исследования привели к резкому расширению возможных областей применения потенциометрии.

Рассмотрим тот же пример определения концентрации ионов N^{z+} , но путем использования мембраны с идеальной селективностью — проницаемой только для ионов N^{z+} и совершенно непроницаемой для всех остальных ионов, имеющих в системе. Обозначим такую мембрану $\mu\{N^{z+}\}$. Воспользуемся цепью



аналогичной цепи (20.2). На границах обоих растворов с мембраной устанавливается равновесие для ионов N^{z+} и возникает определенный межфазный потенциал (см. разд. 5.3 и 5.4). Согласно уравнению (5.13), для левой границы этот потенциал можно представить в виде

$$\varphi_g = \text{const} + (RT/z_+F) \ln [a_N^{(1)}/a_N^{(\mu)}]; \quad (20.6)$$

аналогичный вид (с тем же значением константы) имеет выражение для правой границы. Отсюда вытекает для значения н. р. ц. цепи в целом (при сделанных выше допущениях)

$$\varepsilon_{(x)} = (RT/z_+F) \ln [c_N^{(x)}/c_N^{(1)}], \quad (20.7)$$

т. е. получается точно такое же значение н. р. ц., как и в случае цепи (20.2).

Таким образом, поведение селективной мембраны $\mu\{N^{z+}\}$ полностью эквивалентно поведению металлического электрода N . В связи с этим мембраны такого типа называют ионоселективными электродами, в частности, в данном случае N^{z+} -селективным электродом. Иногда это название относят ко всей левой половине цепи (20.5), в которую, кроме мембраны, входят еще эталонный раствор и электрод сравнения.

Приведенный вывод относится к мембранам с идеальной селективностью. В большинстве случаев селективность реальных мембран ограничена. Количественным критерием селективности мембраны для измеряемого иона N^{z+} по отношению к другому иону M^{z+} является коэффициент селективности ионов $M^{z+}\sigma_{M/N}$ [уравнение (5.16)]. Чем меньше этот коэффициент, тем выше селективность ионов N^{z+} . Электролитная система с неполностью селективной мембраной может быть представлена схемой (5.30). Примем, для простоты, что зарядность ионов N^{z+} и M^{z+} одинакова. Тогда мембранный потенциал определяется уравнением (5.31) и уравнение для н. р. ц. всей цепи принимает вид

$$\varepsilon_{(x)} = (RT/z_+F) \ln [(c_N^x + \sigma_{M/N}c_M^x)/c_N^{(1)}] + \varphi_d. \quad (20.8)$$

Поскольку в рассматриваемом случае в мембране имеются два вида подвижных ионов, в ней возможно возникновение диффузионного потенциала φ_d . Значение этого параметра невелико.

Из уравнения (20.8) видно, что пока концентрация c_M^x намного меньше $\sigma_{M/N}^{-1}c_N^{(x)}$, ион M^{z+} не оказывает влияния на показания N^{z+} -селективного электрода. Если, например, $\sigma_{M/N} \approx 10^{-6}$, то это справедливо до концентрации иона M^{z+} на 4—5 порядков превосходящей концентрации иона N^{z+} . Влияние постороннего иона необходимо учитывать лишь при еще более неблагоприятном соотношении концентраций.

Уравнение (20.8) было выведено в 1937 г. Б. П. Никольским для стеклянного электрода, который используют для определения концентрации водородных ионов; посторонними ионами являются ионы натрия, содержащиеся в стеклянной мембране.

Существуют различные конструктивные варианты ячеек для потенциометрических измерений с ионоселективными электродами. Схема наиболее часто используемой конструкции представлена на рис. 20.5. Мембрана 1 закрывает нижнюю часть цилиндрической ячейки. Внутри ячейки находится эталонный (внутренний) раствор 2 и электрод сравнения 3. Мембрана контактирует с исследуемым (внешним) раствором 4, в который

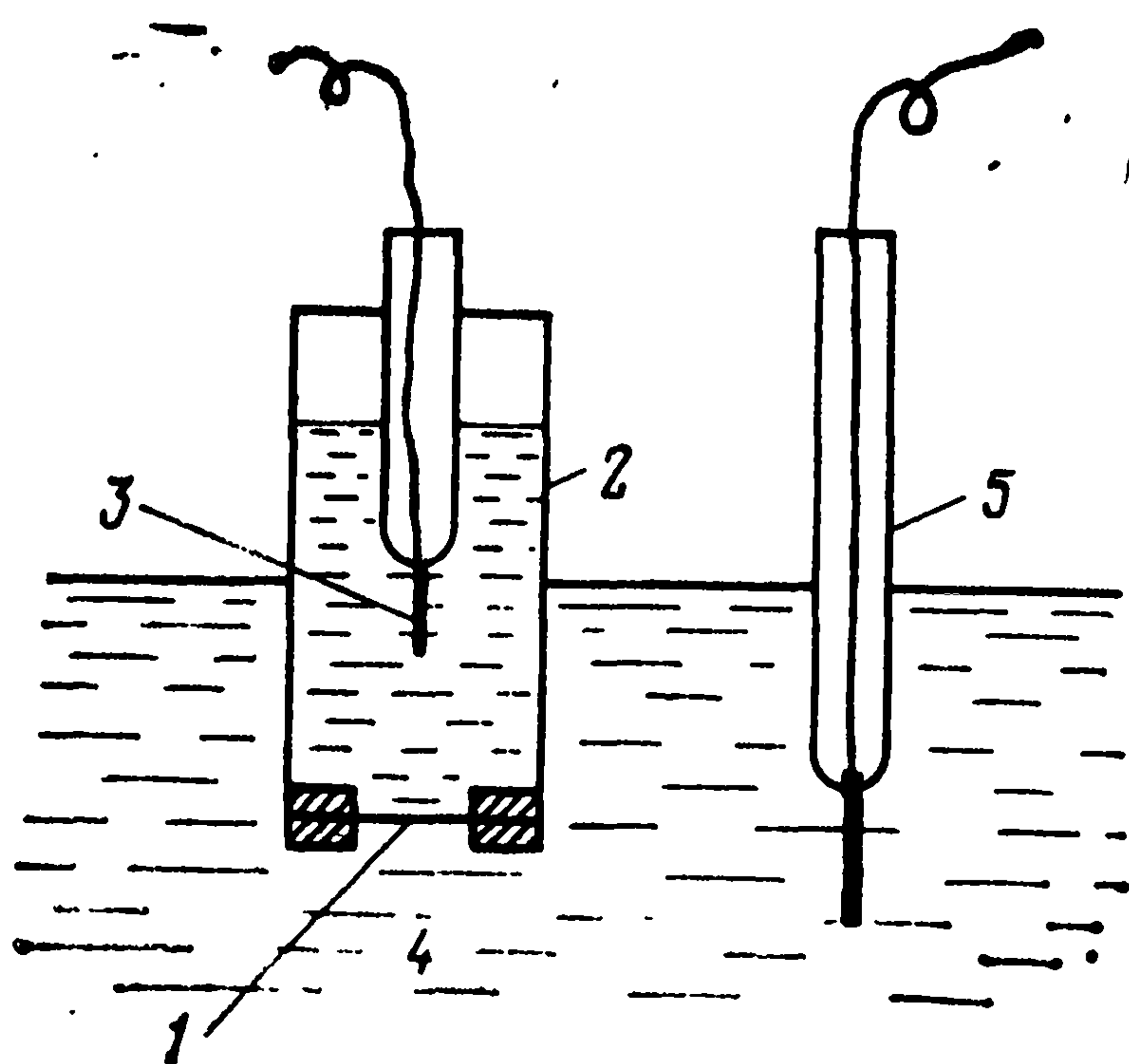


Рис. 20.5. Схема ячейки с ионоселективным электродом

погружен второй электрод сравнения 5. Ячейку можно изготовить в миниатюрном исполнении — в виде капиллярной трубочки; это позволяет проводить анализы в крайне малых объемах раствора, например, анализировать жидкость, находящуюся внутри отдельной физиологической клетки.

Основная задача практической ионоселективной потенциометрии — разработка достаточно селективных и устойчивых мембран. В настоящее время пользуются различными мембранами: твердыми и жидкими, органическими и неорганическими, гомогенными и гетерогенными.

20.4.2. Стекланный электрод

Стекланный электрод — первый по времени появления вид ионоселективных электродов. Уже более 60 лет его широко применяют для определения рН растворов, как в промышленности, так и в научных исследованиях, особенно в биологии и медицине.

Проводимость стекла при комнатной температуре очень низка. Она обусловлена небольшой подвижностью ионов натрия в стекле. С целью снижения сопротивления электродов для их изготовления используют специальные виды стекла. Кроме того, максимально ограничивают их толщину. Обычно электроды выдувают из стеклянной трубки в виде шарика с толщиной стенки около 0,1 мм.

В обычном виде стекло не содержит водородных ионов. Однако при вымачивании стеклнного электрода в водных растворах, поверхностный слой его на некоторую глубину подвергается изменениям — в него проникают молекулы воды, происходят процессы гидратации и некоторого набухания. Часть ионов натрия в поверхностном слое вымывается и заменяется ионами водорода из раствора. Между водородными ионами в поверхностном слое и в растворе устанавливается равновесие, в результате которого возникает равновесный межфазный потенциал. Основная особенность этого поверхностного слоя — исключительно высокая селективность к ионам водорода (по сравнению с ионами натрия или другими катионами). Для разных видов стекла коэффициент селективности других ионов составляет 10^{-9} — 10^{-14} . В связи с этим обе стороны мембраны действуют как хорошие водородные электроды. В отличие от других видов ионоселективных мембран, в средней части стеклянной

мембраны ток от одного поверхностного слоя ~~к другому~~ передается другим видом ионов — ионами натрия.

Рекомендательный библиографический список

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
2. Дамаскин В. В., Петрий О. А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 295 с.
3. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия: Пер. с чешск./Под ред. В. С. Багоцкого. М.: Мир, 1977. 472 с.
4. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны: Пер. с чешск./Под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1983. 264 с.
5. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 423 с.
6. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 567 с.
7. Прикладная электрохимия/А. А. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальнбек и др. 3-е изд./Под ред. А. Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1974. 536 с.
8. Прикладная электрохимия/Р. И. Агладзе, Т. А. Вагранян, Н. Т. Гофман и др. 3-е изд./Под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, 1984. 520 с.
9. Ньюмен Дж. Электрохимические системы: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1977. 464 с.
10. Езерский М. Л., Скундин А. М. Электрохимия//История учения о химическом процессе/Под ред. Ю. И. Соловьева. М.: Наука, 1981, с. 119—205.
11. Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет: Пер. с англ./Под ред. Т. Я. Сафоновой. М.: Химия, 1982. 368 с.
12. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N. Modern Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press, v. 1. 622 p.; v. 2. 810 p.
13. Kortüm G. Lehrbuch der Elektrochemie. 5 Auflage. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1972. 631 S.
14. Comprehensive Treatise of Electrochemistry/Ed. by J. O'M. Bockris e. a. N. Y.: Plenum Press, v. 1 (1980) — v. 10 (1985).
15. Pletcher D. Industrial Electrochemistry. London: Chapman a. Hall, 1982. 325 p.
16. Electrochemistry in Industry. New Directions/Ed. by U. Landau, E. Yeager, D. Kortan. N. Y.: Plenum Press, 1982. 386 p.
17. Electrochemistry in Research and Development/Ed. by R. Kalvoda, R. Parsons. N. Y.: Plenum Press, 1985. 308 p.
18. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 278 с.
19. Дамаскин В. В., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высшая Школа, 1983. 400 с.
20. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд. М.: Химия, 1976. 488 с.
21. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Издательство, 1963. 646 с.
22. Фиалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
23. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
24. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
25. Кудрявцев Н. Т. Электрокристаллические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
26. Кеше Г. Коррозия металлов: Пер. с нем./Под ред. Я. М. Колотыркина и В. В. Лосева. М.: Metallurgia, 1984. 400 с.
27. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965. 208 с.
28. Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. В. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976. 424 с.

9. Якименко Л. М., Серышев Г. А. Электрохимический синтез неорганических соединений. М.: Химия, 1984. 160 с.
0. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
1. Методы измерения в электрохимии: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Чизмадзе. М.: Мир, 1977. Т. 1. 585 с.; т. 2. 475 с.
2. Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

Производственное издание

Владимир Сергеевич Багоцкий

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Редактор *Г. И. Белан*

Художественный редактор *К. К. Федоров*

Технический редактор *Б. М. Молодцов*

Корректоры *Т. С. Васина, Е. В. Кабикова*

ИБ № 1776

Сдано в наб. 22.06.87. Подп. в печ. 02.10.87. Т 17885. Формат бумаги 60×88^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 25. Усл. кр.-отт. 25. Уч.-изд. л. 28,55. Тираж 13 600 экз. Заказ № 1094. Цена 1 р. 80 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105. Москва, Нагатинская ул., д. 1.